

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/30

B32B 27/32 B32B 27/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410063313.8

[43] 公开日 2005 年 2 月 9 日

[11] 公开号 CN 1575974A

[22] 申请日 2004. 7. 1

[21] 申请号 200410063313.8

[30] 优先权

[32] 2003. 7. 4 [33] JP [31] 2003 - 191625

[32] 2003. 7. 4 [33] JP [31] 2003 - 191626

[71] 申请人 东赛璐株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 根本薰 本多启志

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 周承泽

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 双轴取向的多层聚丙烯膜及其应用

[57] 摘要

本发明双轴取向多层聚丙烯膜包含：由丙烯聚合物组合物制成的双轴取向膜基材层，它包含 70 - 95 重量%丙烯聚合物(A)、3 - 15 重量%平均粒径为 1 - 5 微米的碳酸钙(B)和 2 - 15 重量%氧化钛，上述碳酸钙的颗粒表面用高级脂肪酸进行表面处理；层压在基材层两表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层；或层压在基材层一表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层，和层压在上述基材层另一表面上的包含丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)的可热合层。本发明的薄膜具有优良的遮光性质，并且均匀，具有优良的表面光泽。其上形成了可热合层的薄膜具有优良的低温热合性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种双轴取向多层聚丙烯膜，它包含：
由丙烯聚合物组合物制成的双轴取向膜基材层，它包含：
- 5 70-95 重量%丙烯聚合物(A)，
 3-15 重量%平均粒径为 1-5 微米的碳酸钙(B)，其颗粒表面用高级脂肪酸进行
表面处理，和
 2-15 重量%氧化钛(C)；
 层压在基材层一表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层；以及
- 10 层压在所述基材层另一表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层或包含丙烯/ α -
烯烃无规共聚物(D)的可热合层。
2. 权利要求 1 所述的双轴取向多层聚丙烯膜，它包含：
由丙烯聚合物组合物制成的双轴取向膜基材层，它包含：
- 15 70-95 重量%丙烯聚合物(A)，
 3-15 重量%平均粒径为 1-5 微米的碳酸钙(B)，其颗粒表面用高级脂肪酸进行
表面处理，和
 2-15 重量%氧化钛(C)；以及
 层压在所述基材层两表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层。
3. 权利要求 1 所述的双轴取向多层聚丙烯膜，它包含：
- 20 由丙烯聚合物组合物制成的双轴取向膜基材层，它包含：
 70-95 重量%丙烯聚合物(A)，
 3-15 重量%平均粒径为 1-5 微米的碳酸钙(B)，其颗粒表面用高级脂肪酸进行
表面处理，和
 2-15 重量%氧化钛(C)；
- 25 层压在所述基材层一表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层，以及
 层压在所述基材层另一表面上的包含丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)的可热合
层。
4. 权利要求 1-3 任一项所述的双轴取向多层聚丙烯膜，其特征在于，所述碳
酸钙的最大粒径不超过 10 微米，粒径不超过 5 微米的颗粒部分不少于 80 重量%。
- 30 5. 权利要求 1-3 任一项所述的双轴取向多层聚丙烯膜，其特征在于，所述氧
化钛(C)用氧化铝进行表面处理。

6. 权利要求 1-3 任一项所述的双轴取向多层聚丙烯膜, 其特征在于, 所述丙烯聚合物(A)是丙烯均聚物。

7. 权利要求 1-3 任一项所述的双轴取向多层聚丙烯膜, 其特征在于, 通过共挤出使所述双轴取向膜基材层和涂层, 或者所述双轴取向膜基材层、涂层和可热合层成型。

8. 权利要求 1-3 任一项所述的双轴取向多层聚丙烯膜, 其特征在于, 所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)包括 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)。

9. 一种标签基材, 它包含权利要求 1-9 任一项所述的双轴取向多层聚丙烯膜。

双轴取向的多层聚丙烯膜及其应用

5 技术领域

本发明涉及一种双轴取向多层聚丙烯薄膜，它具有优良的遮光性和表面光泽，并且其内部具有微空隙，所述薄膜适于用作包装薄膜，以及用于包括标签基材的各种应用。

10 背景技术

双轴取向聚丙烯膜(下文偶尔称为 OPP 膜)用于各种领域以及利用其优良透明性、机械强度和刚性而用作包装材料。此外，提出了各种双轴取向薄膜，例如，以如下方式制成的双轴取向薄膜：将不相容的材料例如有机材料(尼龙、聚酯等)或无机材料(如玻璃珠等)加入聚丙烯基材中，以提高遮光性质，为 OPP 膜提供表面光泽，并具有不含添加剂的聚丙烯层作为表面层（在 JP-B-3(1991)-24335，权利要求书，第 10 栏，实施例 1 中公开）；在包含无机细粉如碳酸钙等的双轴取向膜基材的至少一个表面上具有表面光泽值为 80%或更高的表面层的双轴取向薄膜等（在 JP-A-2000-127303 权利要求 1 中公开）。

但是，当加入这种无机填料时，在拉伸条件下会导致 OPP 膜的厚度不均匀，这样有时就不能制备良好的薄膜。而且，所得 OPP 膜的遮光性质有时会较差，这样偶尔就不会制得良好的薄膜。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有优良遮光性质和表面光泽，并且其内部具有微空隙的双轴取向多层聚丙烯薄膜。

更具体的是，本发明提供一种具有优良遮光性、表面光泽和低温热合性，并且其内部具有微空隙的双轴取向多层聚丙烯薄膜，所述薄膜适于用作包装薄膜等。

本发明双轴取向多层聚丙烯膜包含：

30 由丙烯聚合物组合物制成的双轴取向膜基材层，它包含：
70-95 重量%丙烯聚合物(A)，

3-15 重量%平均粒径为 1-5 微米的碳酸钙(B)，其颗粒表面用高级脂肪酸进行表面处理，和

2-15 重量%氧化钛(C)；

层压在基材层一表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层；以及

- 5 层压在基材层另一表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层，或包含丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)的可热合层。

也就是说，本发明双轴取向多层聚丙烯膜包含：

由丙烯聚合物组合物制成的双轴取向膜基材层，它包含：

70-95 重量%丙烯聚合物(A)，

- 10 3-15 重量%平均粒径为 1-5 微米的碳酸钙(B)，其颗粒表面用高级脂肪酸进行表面处理，和

2-15 重量%氧化钛(C)；以及

层压在双轴取向薄膜基材层两表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层；

或者是

- 15 由丙烯聚合物组合物制成的双轴取向膜基材层，它包含：

70-95 重量%丙烯聚合物(A)，

3-15 重量%平均粒径为 1-5 微米的碳酸钙(B)，其颗粒表面用高级脂肪酸进行表面处理，和

2-15 重量%氧化钛(C)；

- 20 层压在双轴取向薄膜基材层一表面上的包含丙烯聚合物(A)的涂层，以及
层压在上述基材层另一表面上的包含丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)的可热合层。

本发明标签基材包含双轴取向多层聚丙烯薄膜。

- 25 具体实施方式

下文将详细说明本发明的双轴取向多层聚丙烯薄膜。

丙烯聚合物(A)

本发明所用的丙烯聚合物(A)是聚烯烃树脂，通常以聚丙烯的名称进行制备和销售，且是丙烯均聚物或者包含丙烯和少量其它烯烃的无规共聚物，上述其它烯烃例如不超过 5 摩尔%的 α -烯烃，如乙烯、1-丁烯和 1-己烯，上述均聚物和共聚物的

- 30 密度通常为 0.890-0.930g/cm³，按照 ASTM D 1238 在 230℃在 2160g 的负载下进行

测量,其MER为0.5-60g/10分钟,较好是0.5-10g/10分钟,更好是1-5g/10分钟。所述丙烯聚合物(A)还可以是一种或两种或多种聚合物的组合物,例如,分子量不同的丙烯均聚物的组合物以及丙烯均聚物和丙烯/ α -烯烃无规共聚物的组合物。

由于可以制备刚性硬度高的双轴取向多层聚丙烯薄膜,优选丙烯均聚物或者
5 包含不超过1摩尔% α -烯烃的丙烯无规共聚物,上述两种聚合物均具有高度的全同立构规整度。

本发明所用的丙烯聚合物(A)是用于本发明双轴取向多层聚丙烯膜中双轴取向膜基材层以及涂层的原料。

在使用本发明丙烯聚合物(A)制备本发明双轴取向多层聚丙烯薄膜的基材层
10 或者涂层时,在不影响本发明目的的条件下可以加入聚烯烃所用的各种添加剂,如热稳定剂、耐候稳定剂、紫外吸收剂、润滑剂、滑爽剂(slip agent)、成核剂、防粘连剂、抗静电剂、消雾剂、颜料和染料。

所述热稳定剂(抗氧化剂)的例子包括:

酚抗氧化剂如3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯、四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基)
15 氢化肉桂酸酯]甲烷、3-(4'-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八烷酯和2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基苯酚);

二苯甲酮抗氧化剂如2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮以及2,4-二羟基二苯甲酮;

苯并三唑抗氧化剂如2(2'-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑及取代的苯并三唑,以
20 及

2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸2-乙基己酯、2-氰基-3,3-二苯基丙烯酸乙酯水杨酸苯酯和水杨酸4-叔丁基苯酯。

抗静电剂的例子包括烷基胺及其衍生物、高级醇、高级脂肪酸的甘油酯、吡啶衍生物、硫酸化油、皂类、烯烃的硫酸酯盐、烷基硫酸酯、脂族酸乙酯的磺酸盐、
25 烷基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烷基苯磺酸盐、萘磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、磷酸盐、多元醇的部分脂肪酸酯、脂肪醇的环氧乙烷加成物、脂肪酸的环氧乙烷加成物、脂肪胺或脂肪酰胺的环氧乙烷加成物、烷基苯酚的环氧乙烷加成物、烷基萘酚的环氧乙烷加成物、多元醇和聚乙二醇的部分脂肪酸酯的环氧乙烷加成物。

所述润滑剂的例子包括硬脂酸、硬脂酰胺、油酰胺、高级醇和液态石蜡。

30 所述紫外吸收剂的例子包括2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸亚乙酯、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯代苯并三唑、

2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2, 2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮和 2-羟基-4-辛氧基二苯甲酮。

当本发明所述双轴取向多层聚丙烯膜的涂层中使用丙烯聚合物(A)时, 可通过加入 0.01-3.0 重量%, 较好是 0.05-1.0 重量%的防粘连剂来制备具有抗粘连性的双轴取向多层聚丙烯膜。当所述防粘连剂的量小于 0.01 重量%时, 所得双轴取向多层聚丙烯膜的抗粘连效果不足, 另一方面, 当所述量超过 3.0 重量%时, 所得双轴取向多层聚丙烯膜容易具有白化的表面, 还会使其表面光泽变差。本文所用防粘连剂的例子包括各种已知的防粘连剂, 即无机颗粒化合物如二氧化硅、滑石、云母、沸石以及通过烧结金属醇盐制得的金属氧化物; 以及有机树脂如聚(甲基)丙烯酸甲酯、蜜胺-甲醛树脂、蜜胺-脲树脂以及聚酯树脂。从防粘连性质来看, 优选其中的二氧化硅和聚甲基丙烯酸甲酯。

碳酸钙(B)

本发明所用碳酸钙(B)具有用高级脂肪酸, 较好是 10-28 个碳原子的高级脂肪酸表面处理的颗粒表面, 其平均粒径为 1-5 微米, 较好是 1.5-4 微米。用高级脂肪酸对颗粒表面进行表面处理可以防止出现因碳酸钙二次聚集所产生的异物、鱼眼等, 由此制得具有良好外观的双轴取向多层聚丙烯膜。

高级脂肪酸的例子包括高级饱和脂肪酸 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}]$, $n=8-26$, 如癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、二十烷酸、二十一烷酸、二十四烷酸、蜡酸和二十七烷酸; 以及高级不饱和脂肪酸, 如油酸(顺式)、反油酸(反式)、鲸蜡烯酸、芥酸(顺式)、巴西烯酸(反式)、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸。其中, 优选高级饱和脂肪酸, 尤其是硬脂酸。

本发明所用碳酸钙的最大粒径较好不超过 10 微米, 更好是不超过 9 微米。

使用超离心自动粒度分布测量设备(CAPA-700 型, Horiba, Ltd. 制造), 通过带离心沉降的光透射测量法测定所述粒径。

此外, 本发明所用碳酸钙(B)的粒度分布如下: 以所有碳酸钙颗粒计, 粒径不超过 5 微米的碳酸钙颗粒含量不少于 80 重量%, 较好不少于 85 重量%。使用具有这种粒度分布和平均粒径的碳酸钙, 由碳酸钙颗粒形成的空隙具有均一的大小, 由此可以制备具有优良白度且均匀的薄膜。

此外, 为了制备具有优良白度的均一薄膜, 本发明所用碳酸钙(B)的含湿量较好不超过 0.5 重量%。所述含湿量按照 JIS K 5101 进行测定。当使用含湿量超过

0.5重量%的碳酸钙(B)时,所得双轴取向多层聚丙烯膜的双轴取向膜基材层容易产生泡沫。此外,所述碳酸钙的白度较好不低于90%。

氧化钛(C)

- 5 本发明所用氧化钛(C)的平均粒径为0.1-0.5微米,较好是0.2-0.3微米。所述氧化钛也称为钛白,并归类为金红石型和锐钛矿型。由于具有高遮光性,优选金红石氧化钛。在本发明所用氧化钛(C)中,其表面较好用氧化铝进行处理。此外,所述氧化钛的白度较好不小于95%。使用所述表面处理的氧化钛可以提高所得双轴取向多层聚丙烯膜的外观。
- 10 在本发明中,所述氧化钛的粒径通过光散射法测量。

丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)

- 本发明所用丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)是丙烯和 α -烯烃的无规共聚物,其熔点较好为80-155℃,更好是90-145℃。当所述熔点超过155℃,所得双轴取向多层聚丙烯膜的低温热合性不容易提高,另一方面,当小于80℃时,所得双轴取向多层聚丙烯膜具有粘性,并且容易粘连。所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)的 α -烯烃含量通常为1-40摩尔%,较好是2-35摩尔%。
- 15 当所述 α -烯烃含量在上述范围内时,所得双轴取向多层聚丙烯膜具有优良的低温热合性和抗粘连性的综合性能。

- 20 用于丙烯共聚反应的 α -烯烃的例子可以包括乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和1-辛烯。所述共聚物的具体例子是丙烯/乙烯无规共聚物、丙烯/1-丁烯无规共聚物和丙烯/乙烯/1-丁烯无规共聚物。这些共聚物可以单独使用或者两种或多种混合使用。

- 25 所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)是用于本发明双轴取向多层聚丙烯膜的可热合层的材料。

- 当本发明丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)用于形成所述双轴取向多层聚丙烯膜的可热合层时,在不影响本发明目的的条件下可以加入上述常用于聚烯烃的各种添加剂例如热稳定剂、耐候稳定剂、紫外吸收剂、润滑剂、滑爽剂、成核剂、防粘连剂、抗静电剂、消雾剂、颜料和染料,以及以下所述1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)或者其它烯烃无规共聚物,包括低结晶丙烯/1-丁烯无规共聚物和乙烯/1-丁烯无规共聚物。
- 30

1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)

本发明所用 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E) 是 1-丁烯和具有 2-10 个碳原子的 α -烯烃(例如, 丙烯、乙烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯)的无规共聚物, 所述共聚物的 1-丁烯含量较好为 60-99 摩尔%, 更好是 65-96 摩尔%, 按照 DSC 测量的熔点(T_m)较好为 40-130°C, 更好是 60-120°C, 特性粘度 $[\eta]$ (在 135°C 的蔡烷下测定)较好为 0.5-6dl/g, 更好是 1-5dl/g, 结晶度(通过 X-射线衍射法测定)较好为 5-60%, 更好是 10-58%, 此外, 所述共聚物(E)较好是 1-丁烯/丙烯无规共聚物。所述 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)的 MFR(ASTM D-1238, 在 190°C、2160g 的负载下)通常为 0.2-20g/10 分钟, 更好是 1-20g/10 分钟。

以 5-50 重量%、较好是 10-40 重量%, 更好是 10-30 重量%的量将所述 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)加入所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)中, 可以提高双轴取向多层聚丙烯膜的低温热合强度, 即热合起始温度向低温一侧偏移。

当 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)的量小于 5 重量%时, 不能进一步提高低温热合性的效果, 任选地另一方面, 当其量超过 50 重量%, 所得双轴取向多层聚丙烯膜任意出现粘性, 这样就容易粘连, 而且在薄膜制造中, 所述薄膜会粘附到辊上, 导致有时难以使所述薄膜成型(成型性差)。

这种 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)和上述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)是本发明双轴取向多层聚丙烯膜的可热合层的材料。

在本发明中, 按照如下所述方法测量所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)和 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)的熔点(T_m)。

称量约 5mg 所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)或 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E), 并使用差热扫描量热计(DSC2200 型, 由 Seiko Electronic Industries Co. Ltd. 制造)以 10°C/分钟的升温速度加热至 200°C, 并保持 5 分钟。之后, 以 10°C/分钟的冷却速度将所述共聚物冷却至 0°C, 再以 10°C/分钟的升温速度从 0°C 加热至 200°C。同时, 测量所述熔融曲线, 并由所述熔融曲线, 按照 ASTM D-3419 的方法测量峰值温度, 并作为熔点(T_m)。

丙烯聚合物组合物

本发明所述丙烯聚合物组合物包含 70-95 重量%, 较好是 70-90 重量%的丙烯聚合物(A), 3-15 重量%, 较好是 5-15 重量%的碳酸钙(B)以及 2-15 重量%, 较好是

5-15 重量%的氧化钛(C)。

当所述碳酸钙(B)的量小于 3 重量%时, 所得双轴取向多层聚丙烯膜的遮光性不容易提高, 另一方面, 当其量超过 15 重量%时, 所述双轴取向多层聚丙烯膜的外观容易恶化。

- 5 当所述氧化钛(C)的量小于 2 重量%时, 所得双轴取向多层聚丙烯膜的遮光性不容易提高, 另一方面, 当其量超过 15 重量%时, 所述双轴取向多层聚丙烯膜的外观容易恶化。

- 除了所述碳酸钙(B)和氧化钛(C)以外, 在不影响本发明目的的条件下可以往本发明丙烯聚合物组合物中可加入常用于聚烯烃的各种添加剂, 例如, 热稳定剂、耐候稳定剂、紫外吸收剂、润滑剂、增滑剂、成核剂、防粘连剂、抗静电剂、消雾剂、颜料和染料。
- 10

双轴取向多层聚丙烯膜

- 本发明的双轴取向多层聚丙烯膜通过在上述丙烯聚合物组合物的双轴取向薄膜基材层的两个表面上层压所述包含丙烯聚合物(A)的涂层来制得, 或者通过
- 15 通过在上述丙烯聚合物组合物的双轴取向薄膜基材层的一个表面上层压所述包含丙烯聚合物(A)的涂层, 并在所述双轴取向薄膜基材层的另一表面上层压包含所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)的可热合层来制得。

- 本发明所述双轴取向多层聚丙烯膜也可以通过在上述丙烯聚合物组合物的双轴取向薄膜基材层的一个表面上层压所述包含丙烯聚合物(A)的涂层, 并在所述基材层的另一表面上层压包含所述丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)和 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)的组合物的可热合层来制得。
- 20

- 当本发明双轴取向多层聚丙烯膜包括所述可热合层时, 往所述涂层和/或所述可热合层中加入 0.01-3.0 重量%, 较好是 0.5-1.0 重量%的防粘连剂, 使
- 25 所得薄膜具有优良的抗粘连性。

- 本发明所述双轴取向多层聚丙烯膜的厚度根据其各种应用来确定, 并没有特殊限制。通常, 所述基材层厚度为 10-100 微米, 较好为 15-50 微米; 涂层的厚度为 0.5-15 微米, 较好是 1-10 微米; 当具有可热合层时, 所述可热合层的厚度为 0.5-15 微米, 较好是 1-10 微米。

- 30 当所述基材层两个表面上均具有涂层时, 各涂层的厚度如上所述。此外, 当所述基材层两个表面上均具有涂层时, 所述涂层的厚度可以相同, 也可以不

同。

若需要的话,本发明所述双轴取向多层聚丙烯膜可以通过电晕处理或者火焰处理对其两个表面或一个表面进行表面处理。

此外,在使用本发明双轴取向多层聚丙烯膜来提供热合性的应用中,可以在涂层或可热合层上层压高压低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、乙烯和 3-10 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物(结晶或低结晶)、丙烯和乙烯或至少 4 个碳原子的 α -烯烃的无规共聚物(结晶或低结晶)、熔点低的聚合物如聚丁烯或乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、或者它们的组合物。为了提供气体阻隔性,可以使用挤出涂覆等层压乙烯/乙烯醇共聚物、聚酰胺、聚酯或偏二氯乙烯聚合物,或者使用蒸气淀积法沉积金属或其氧化物,或二氧化硅。为了提高和其它物质的粘性,所述取向膜的表面可以用粘合剂如亚胺或氨基甲酸酯进行锚处理,或者可以层压马来酸酐改性的聚烯烃。

本发明双轴取向多层聚丙烯膜通过如下步骤制备:例如共挤出作为基材层的丙烯聚合物组合物和作为涂层的丙烯聚合物(A),制备多层片,然后根据已知方法如同时双轴取向方法或顺序双轴取向方法处理所述片,制备双轴取向膜。

本发明双轴取向多层聚丙烯膜还可以通过如下步骤制备:例如共挤出作为基材层的丙烯聚合物组合物和作为涂层的丙烯聚合物(A),以及任选地通过加入 1-丁烯/ α -烯烃无规共聚物(E)所制得的丙烯/a 烯烃无规共聚物(D),制备多层片,然后根据已知方法如同时双轴取向方法或顺序双轴取向方法处理所述片,制备双轴取向膜。

所述双轴取向可以在制备已知双轴取向聚丙烯膜的条件下进行。例如,在纵向(纵向)取向温度为 100-145℃,纵向取向放大(纵向拉伸比)为 4-7 倍,以及横向(横向)取向温度为 150-190℃,横向取向放大(横向拉伸比)为 8-11 倍的条件下进行所述顺序双轴取向方法。

本发明双轴取向多层聚丙烯膜具有优良的遮光性,表面光泽和缓冲性等。它也适于用作标签基材或者印刷用转印基材。

本发明双轴取向多层聚丙烯膜具有优良的遮光性和缓冲性,这是因为其内部具有微空隙,并且它具有优良的表面光泽,这是因为它具有由丙烯聚合物(A)制得的涂层。所述双轴取向多层聚丙烯膜还具有优良的低温热合性,这是因为所述基材层的另一表面上具有由丙烯/ α -烯烃无规共聚物(D)制得的可热合层。

在本发明中, 利用所述性质, 在基材层两表面上均具有丙烯聚合物(A)涂层的双轴取向多层聚丙烯膜以及在基材层一表面上具有丙烯聚合物(A)涂层、另一表面上具有可热合层的双轴取向多层聚丙烯膜可以用于各种包装材料, 包括用于包装纸的替换材料, 如用于蒸过的手巾的包装、用于包装糖果如零食、冰激淋等的标签或材料以及用于各种工业应用, 包括转印基材,

实施例

参考以下非限制性实施例更加详细地说明本发明。

评价方法

- 10 1) 遮光性[%/片]: 根据如下方式测定所述双轴取向多层聚丙烯膜的遮光性: 使用雾度计(由 Nippon Denshoku Industries Co.Ltd. 制造, NDH-300A)将一片薄膜进行 JIS K7105 试验, 并测量所述透光性。
- 2) 表面光泽[%/片]: 根据 JIS K7105, 使用 Haze 计(由 Nippon Denshoku Industries Co.Ltd. 制造, VGS 1D-300A), 在 60° 的入射角下测量所述双轴取向多层聚丙烯膜的涂层的表面光泽。
- 15 3) 热合强度[N/15mm]: 面对面地放置所述双轴取向多层聚丙烯膜的可热合层表面, 并使用带 5mm 宽热合刀的热合试验机(由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造)在表中所示温度及 0.1Mpa 的压力下热合 0.5 秒, 之后在室温下静置冷却。将所述层切割成宽度为 15mm 的样品。使用拉伸试验机(由 Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd. 制造), 以 300mm/min 的拉伸速度测量样品热合部分的剥离强度, 并作为热合强度。
- 4) 密度[g/cm³]: 对所述双轴取向多层聚丙烯膜, 测量其厚度和每 1m² 的薄膜重量, 然后计算所述密度。
- 5) 薄膜外观评价: 薄膜外观通过肉眼观察来评价。
- 25 A: 成型的双轴取向多层聚丙烯膜的外观没有问题, 即具有优良的外观。
- B: 成型的双轴取向多层聚丙烯膜的外观存在问题, 即产生许多碳酸钙的第二聚集体, 且不均匀。

实施例 1

30 基材层: 丙烯聚合物组合物层

将 1000ppm 作为热稳定剂的四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)

丙酸酯]甲烷(Ciba-Geogy Japan Ltd., 商品名 Irganox 1010)和 1000ppm 硬脂酸钙(由 NOF Corporation 制造)加入熔点为 162℃, MFR 为 2.0g/10 分钟的聚丙烯均聚物(PP-1)中, 由此制备组合物。

此外, 通过捏合丙烯均聚物和涂有硬脂酸的碳酸钙粉末来制备组合物, 所述
5 碳酸钙粉末的平均粒径为 1.9 微米、最大粒径为 8 微米, 粒径不超过 5 微米的颗粒含量为 94 重量%, 且含湿量不超过 400ppm, 根据 Karl Fischer 方法在 200℃下进行测量。

此外, 通过捏合丙烯均聚物和用氧化铝处理的金红石型氧化钛来制备组合物, 所述氧化钛的平均粒径为 0.23 微米, 含湿量不超过 400ppm, 根据 Karl Fischer
10 方法在 200℃下进行测量。

由此制备的组合物进行干混, 制备包含 87 重量%丙烯均聚物、6 重量%碳酸钙和 7 重量%氧化钛的丙烯聚合物组合物(1)。

涂层: 丙烯聚合物层

15 往熔点为 162℃、MFR 为 2.4g/10 分钟的丙烯均聚物(PP-2)中加入 0.10 重量%作为防粘连剂聚甲基丙烯酸甲酯颗粒和 1000ppm 作为热稳定剂的四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(Ciba-Geogy Japan Ltd., 商品名 Irganox 1010), 制备丙烯聚合物组合物(2)。

20 制备双轴取向多层聚丙烯膜

使用带多料道型 T-模头的各螺杆挤出机以 1/10/1 的挤出量比熔融挤出所述丙烯聚合物组合物(2)、丙烯聚合物组合物(1)和丙烯聚合物组合物(2), 然后在冷却辊上迅速冷却, 制备厚度为 1.5mm 的多层片。

在 120℃下加热所述片, 并沿片进料的方向(纵向)拉伸 5 倍。在 160℃下
25 加热所述拉伸 5 倍的片, 并沿垂直于片进料方向的方向(横向)拉伸 10 倍, 制得基材层厚度为 25 微米, 两涂层厚度均为 2.5 微米的双轴取向多层聚丙烯膜(总厚: 30 微米)。

对所得双轴取向多层聚丙烯膜的涂层进行电晕处理。

所述双轴取向多层聚丙烯膜的物理性质通过上述方法测量。结果列于表 1
30 中。

对比例 1

除了使用包含 91.8 重量%丙烯均聚物、1.2 重量%碳酸钙和 7 重量%氧化钛的丙烯聚合物组合物(3) 替换形成基材层所用的丙烯聚合物组合物(1) 以外, 重复实施例 1 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

5 评价结果列于表 1 中。

对比例 2

除了使用包含 93 重量%丙烯均聚物和 7 重量%氧化钛的丙烯聚合物组合物(4) 替换形成基材层所用的丙烯聚合物组合物(1) 以外, 重复实施例 1 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

10 评价结果列于表 1 中。

对比例 3

除了使用包含 94 重量%丙烯均聚物和 6 重量%碳酸钙的丙烯聚合物组合物(5) 替换形成基材层所用的丙烯聚合物组合物(1) 以外, 重复实施例 1 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

15 评价结果列于表 1 中。

对比例 4

20 除了使用平均粒径为 0.8 微米的碳酸钙代替形成基材层所用的丙烯组合物(1) 中的平均粒径为 1.9 微米的碳酸钙以外, 重复实施例 1 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

评价结果列于表 1 中。

表 1

		实施例	对比例			
		1	1	2	3	4
涂层	PP-1(重量%)	100	100	100	100	100
基材层	PP-2(重量%)	87	91.8	93	94	87
	碳酸钙(重量%)	6	1.2	0	6	6
	氧化钛(重量%)	7	7	7	0	7
涂层	PP-1(重量%)	100	100	100	100	100
遮光性	透光率(%)	16.7	19.4	35.1	25.7	17.8
表面光泽	(%)	121	88	81	137	107
密度	(g/cm ³)	0.68	0.82	0.87	0.65	0.75
薄膜外观	肉眼观察	A	A	A	A	B

实施例 2

基材层：丙烯聚合物组合物层

5 将 1000ppm 作为热稳定剂的四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(Ciba-Geogy Japan Ltd., 商品名 Irganox 1010)和 1000ppm 硬脂酸钙(由 NOF Corporation 制造)加入熔点为 162℃, MFR 为 2.0g/10 分钟的聚丙烯均聚物(PP-1)中, 由此制备组合物。

此外, 通过捏合丙烯均聚物和涂有硬脂酸的碳酸钙粉末来制备组合物, 所述
10 碳酸钙粉末的平均粒径为 1.9 微米、最大粒径为 8 微米, 粒径不超过 5 微米的颗粒含量为 94 重量%, 且含湿量不超过 400ppm, 根据 Karl Fischer 方法在 200℃下进行测量。

此外, 通过捏合丙烯均聚物和用氧化铝处理的金红石型氧化钛来制备组合物, 所述氧化钛的平均粒径为 0.23 微米, 含湿量不超过 400ppm, 根据 Karl Fischer
15 方法在 200℃下进行测量。

由此制备的组合物进行干混, 制备包含 87 重量%丙烯均聚物、6 重量%碳酸钙和 7 重量%氧化钛的丙烯聚合物组合物(1)。

可热合层：丙烯共聚物组合物

20 往乙烯含量为 2.2 重量%、熔点为 139.3℃且 MFR 为 7g/10 分钟的丙烯/乙烯无

规共聚物(PEC)中加入 0.10 重量%作为防粘连剂的聚甲基丙烯酸甲酯颗粒和 1000ppm 作为热稳定剂的四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(Ciba-Geogy Japan Ltd., 商品名 Irganox 1010), 制备丙烯聚合物组合物(6)。

5 涂层: 丙烯聚合物层

往熔点为 162℃、MFR 为 2.4g/10 分钟的丙烯均聚物(PP-2)中加入 0.10 重量%作为防粘连剂聚甲基丙烯酸甲酯颗粒和 1000ppm 作为热稳定剂的四[亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷(Ciba-Geogy Japan Ltd., 商品名 Irganox 1010), 制备丙烯聚合物组合物(2)。

10

制备双轴取向多层聚丙烯膜

使用带多料道型 T-模头的各螺杆挤出机以可热合层/基材层/涂层为 1/10/1 的挤出量比制备并熔融挤出所述作为可热合层的丙烯聚合物组合物(6)、作为基材层的丙烯聚合物组合物(1)以及作为涂层的丙烯聚合物组合物(2), 然后在冷却辊上迅速冷却, 制备厚度为 1.5mm 的多层片。

15

在 120℃下加热所述片, 并沿片进料的方向(纵向)拉伸 5 倍。在 160℃下加热所述拉伸 5 倍的片, 并沿垂直于片进料方向的方向(横向)拉伸 10 倍, 制得基材层厚度为 25 微米, 可热合层和涂层厚度均为 2.5 微米的双轴取向多层聚丙烯膜(总厚: 30 微米)。

20

对所得双轴取向多层聚丙烯膜的涂层进行电晕处理。

所述双轴取向多层聚丙烯膜的物理性质通过上述方法测量。结果列于表 2 中。

实施例 3

25

除了使用包含 80 重量%PEC 和 20 重量%1-丁烯/丙烯无规共聚物(BPC)的丙烯共聚物组合物(7)代替形成所述可热合层用的丙烯共聚物组合物(6)中所含的丙烯/乙烯无规共聚物(PEC)以外, 重复实施例 2 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜; 上述 BPC 的 1-丁烯含量为 84 重量%, 熔点为 74℃, 且 MFR 为 4.0g/10 分钟。

评价结果列于表 2。

30

对比例 5

除了使用包含 91.8 重量%丙烯均聚物、1.2 重量%碳酸钙和 7 重量%氧化钛的丙烯聚合物组合物(3) 替换形成基材层所用的丙烯聚合物组合物(1) 以外, 重复实施例 2 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

5 评价结果列于表 2 中。

对比例 6

除了使用包含 93 重量%丙烯均聚物和 7 重量%氧化钛的丙烯聚合物组合物(4) 替换形成基材层所用的丙烯聚合物组合物(1) 以外, 重复实施例 2 的步骤,

10 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

评价结果列于表 2 中。

对比例 7

除了使用包含 94 重量%丙烯均聚物和 6 重量%碳酸钙的丙烯聚合物组合物(5) 替换形成基材层所用的丙烯聚合物组合物(1) 以外, 重复实施例 2 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

15

评价结果列于表 2 中。

对比例 8

除了使用平均粒径为 0.8 微米的碳酸钙代替形成基材层所用的丙烯聚合物组合物(1) 中所含的平均粒径为 1.9 微米的碳酸钙以外, 重复实施例 2 的步骤, 制备双轴取向多层聚丙烯膜。

20

评价结果列于表 2 中。

表 2

		实施例		对比例			
		2	3	5	6	7	8
涂层	PP-1(重量%)	100	100	100	100	100	100
基材层	PP-2(重量%)	87	87	91.8	93	94	87
	碳酸钙(重量%)	6	6	1.2	0	6	6
	氧化钛(重量%)	7	7	7	7	0	7
可热合层	PEC(重量%)	100	80	100	100	100	100
	PBC(重量%)	0	20	0	0	0	0
遮光性	透光率(%)	16.8	16.7	20.5	38.1	28.2	19.1
表面光泽	(%)	119	121	84	89	135	111
热合强度 (N/15mm)	热合温度(℃)						
	70	0.0	0.3	-	-	-	-
	80	0.0	0.7	-	-	-	-
	90	0.0	3.4	-	-	-	-
	100	0.0	3.3	-	-	-	-
	110	0.1	3.4	-	-	-	-
	120	0.3	3.2	-	-	-	-
	130	1.4	3.4	-	-	-	-
	140	2.9	3.3	-	-	-	-
密度	(g/cm ³)	0.69	0.69	0.83	0.87	0.64	0.76
薄膜外观	肉眼观察	A	A	A	A	A	B

由表 1 和 2 可知，由所述包含指定量碳酸钙和氧化钛(实施例 1、2 和 3)的基材层形成的双轴取向多层聚丙烯膜具有优良的遮光性，还具有优良的表面光泽和薄膜外观。另一方面，任何其中碳酸钙量减少(对比例 1 和 5)以及其中没有加入碳酸钙或氧化钛(对比例 2、3、6 和 7)的薄膜具有较差的遮光性，且使用平均粒径小的碳酸钙制备的薄膜(对比例 4 和 8)具有较差的遮光性和薄膜外观，因此，在任一对比例中均不能制得良好的双轴取向多层聚丙烯膜。