



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103154176 B

(45)授权公告日 2016.08.10

(21)申请号 201180050171.X

S·斯帕塔罗

(22)申请日 2011.10.18

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

(30)优先权数据

10188301.5 2010.10.21 EP

代理人 张萍 李炳爱

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.04.17

(51)Int.Cl.

C09J 123/20(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/068177 2011.10.18

(56)对比文件

US 2005/0245710 A1,2005.11.03,

WO 2009/147104 A1,2009.12.10,

US 4568713 A,1986.02.04,

US 4937138 A,1990.06.26,

CN 1491267 A,2004.04.21,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/052429 EN 2012.04.26

(73)专利权人 巴塞尔聚烯烃意大利有限责任公司
地址 意大利米兰

审查员 刘枫

(72)发明人 G·穆萨奇 I·E·鲁考尔特

G·佩莱加蒂 J·德克利佩莱尔

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

含丁烯-1共聚物的压敏粘合剂

(57)摘要

压敏粘合剂组合物及其多层易剥离可再封闭结构,其包括丁烯-1(共)聚合物(A),和任选地增粘剂(B),所述丁烯-1(共)聚合物(A)具有80wt%或更高的丁烯-1衍生单元含量;80 MPa或更低的挠曲模量(MEF);低于110℃的熔化温度DSC(T_mI)。

1. 压敏粘合剂,其包含:

A) 具有以下性质的丁烯-1 均聚物或共聚物:

- 80wt%或更高的丁烯-1衍生单元含量,
- 80 MPa或更低的挠曲模量 (MEF),
- 低于110°C的TmI;和任选地

B) 增粘剂

其中所述TmI为样品在室温下储存10天后通过DSC测定的晶型I的熔化温度,所述DSC测定的条件是将样品冷却至-20°C、然后以对应于10°C/min的扫描速度在200°C加热。

2. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂,其包括:

60-95wt%的丁烯-1 均聚物或共聚物 (A)

5-40% 的 增粘剂 (B)。

3. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂 ,其中所述丁烯-1 均聚物或共聚物 (A)具有经X射线测定低于40%的结晶度。

4. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂,其中所述丁烯-1 均聚物或共聚物具有低于90的邵氏 A硬度。

5. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂,其中所述增粘剂是“氢化的烃树脂”。

6. 根据权利要求1所述的压敏粘合剂,其中所述丁烯-1 均聚物或共聚物 (A)选自:

(A1)丁烯-1 均聚物或共聚物,其具有:

-10%至50%的全同立构五单元组的百分数 (mmmm%),和

(A2)丁烯-1均聚物或共聚物, 其具有:

由GPC测定低于3的分子量分布 (Mw/Mn)。

7. 用于制备压敏粘合剂的丁烯-1 均聚物或共聚物(A) 的用途,所述丁烯-1 均聚物或共聚物 (A) 具有:

- 80wt%或更高的丁烯-1衍生单元含量
- 80 MPa或更低的挠曲模量 (MEF)
- 低于110°C的TmI

其中所述TmI为样品在室温下储存10天后通过DSC测定的晶型I的熔化温度,所述DSC测定的条件是将样品冷却至-20°C、然后以对应于10°C/min的扫描速度在200°C加热。

8. 用于热密封应用的多层易剥离可再封闭的膜结构,其中至少一个内层由根据权利要求1-6中任一项所述的压敏粘合剂制备或基本上由根据权利要求1-6中任一项所述的压敏粘合剂组成。

9. 根据权利要求8所述的用于热密封的多层易剥离可再封闭的膜结构,其中所述多层易剥离可再封闭的膜结构至少包括:

- 压敏粘合剂内层,其由以下制备或基本上由以下组成

(A) 丁烯-1 均聚物或共聚物,其具有:

- 80wt%或更高的丁烯-1衍生单元含量,
- 80 MPa或更低的挠曲模量 (MEF),

- 低于110°C的TmI;其中所述TmI为样品在室温下储存10天后通过DSC测定的晶型I的熔化温度,所述DSC测定的条件是将样品冷却至-20°C、然后以对应于10°C/min的扫描速度

在200℃加热,和任选地

B) 增粘剂;

- 密封外层,
- 在另一面与所述内层接触的其它外部支持层。

10. 根据权利要求9所述的多层易剥离可再封闭的膜结构,其至少包括:

- 压敏粘合剂内层,由以下制备或基本上由以下组成

(A) 丁烯-1 均聚物或共聚物,具有:

- 80wt%或更高的丁烯-1衍生单元含量,
- 80 MPa或更低的挠曲模量 (MEF),
- 低于110℃的T_{mI},其中所述T_{mI}为样品在室温下储存10天后通过DSC测定的晶型I的熔化温度,所述DSC测定的条件是将样品冷却至-20℃、然后以对应于10℃/min的扫描速度在200℃加热;和任选地

B) 增粘剂;

- 密封外层,由聚乙烯均聚物或聚乙烯与其它C3-C10 α -烯烃的共聚物制成,其具有在190℃/2.16Kg时0.1至8 g/10min的MIE ,0.916至0.935 g/cm³的密度
- 其它外部支持层,其由丙烯均聚物或丙烯与乙烯或其它C4-C10 α -烯烃的共聚物制备,其具有在230℃/2.16Kg时0.5至15 g/10min的MIL,0.880 至0.910 g/cm³的密度。

含丁烯-1共聚物的压敏粘合剂

[0001] 技术领域本发明涉及包含丁烯-1(共)聚合物(均或共聚物)的压敏粘合剂组合物,和在可再封闭的压敏粘合剂层中含有丁烯-1(共)聚合物的多层易剥离可再封闭的结构。柔韧性包装易于剥离和可再封闭是本领域已知的。例如,机械条,例如连锁扣件或拉链,和位于外部膜表面或膜结构内部的粘合条。

[0002] 本发明涉及多层易剥离可再封闭的结构,其提供热密封可剥离和可再封闭的中间底材,例如硬质容器和可剥离的盖,或由膜和/或层压材料制成的柔韧性膜包装。当在硬质容器(包括苯乙烯容器和聚氯乙烯(PVC)或PET容器或聚烯烃容器)上使用时,在这些结构中期望具有足够的几乎恒定的剥离强度。本发明优选地涉及硬质容器或柔韧性薄膜包装,其要求对聚烯烃聚合物,优选地丙烯或聚乙烯聚合物底材的可密封性。密封可以经宽范围的热密封温度形成并且是容易剥离的。密封强度必须足够维持包装在封闭的和保护性条件中,同时也展现诸如当需要时将允许通过剥离打开的释放性质。术语可再封闭的指底材和盖或膜包装中的层压材料能够在首次剥离之后再封闭、再次提供足够的密封强度以维持包装在封闭的和保护性条件中直到第二次和进一步的打开。术语可剥离的指密封失败,其主要发生在密封表面的交界处,而不是通过膜撕开。

[0003] 粘性压敏粘合剂(PSA)在本领域中已知用于可再封闭的结构。

[0004] 在W00245949中公开了多层结构中的加热密封性和可再封闭性的一般原理,一种明确描述的易于打开并可再封闭的热密封材料,其包括粘性的可再封闭的层。明确地公开了粘性的可再封闭的层,其由热熔化粘合组合物制成,所述组合物包括苯乙烯树脂(至少30wt%SIS或SBS树脂)、至少50%的增粘剂,至少6%的补充填充剂组分和至多7wt%的增塑剂。US2007/0082161公开了一种包装物品,其包括包含至少三个聚合物层的可剥离的可再封闭的多层膜。该膜包括适合分离后再密封的可剥离的可再封闭的界面。“再密封”界面的力与施加到膜上的手动压力成比例。US2007/0082161中公开的可剥离的可再密封的多层膜包括至少一种选自聚烯烃、离子聚合物或其混合物的材料的第一聚合物层,粘性压敏粘合剂的第二聚合物层,和第三聚合物层,第三聚合物层具有至少5℃的玻璃化转变温度使得第二与第三层之间形成的结合包括可剥离的可再密封的界面。US2007/0082161中的第二聚合物层是压敏粘合剂,其包括增粘剂第一组分和苯乙烯/橡胶共聚物的弹性体第二组分,第三聚合物层优选地包括选自以下的材料:乙烯/乙醇共聚物、聚酯、聚酮、聚苯乙烯、丙烯酸酯基聚合物、环状烯烃共聚物、甲基戊烯均聚物或共聚物、聚酰胺及其混合物。在US2007/0082161中未发现PB-1共聚物在第二(内部)聚合物层中作为粘性压敏粘合剂的组分。如本文所用术语“增粘剂”通常是起改进最终粘合剂的流变学性质的作用的粘合性添加剂。明确地,增粘剂树脂用于改进粘性组合物的粘性。如本文所用,术语“粘性”指粘合剂的“粘着性”或其从底材移动或变形的抵抗性。增粘剂可包括任何适合的材料,优选地,树脂或烃树脂材料或其混合物。示例性增粘剂是获自ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas, U.S.A.的ESCOREZ® 5400系列、ESCOREZ® 1102、ESCOREZ® 1304、ESCOREZ® 1315、ESCOREZ® 1310、ESCOREZ® 2510、ESCOREZ® 2520;获自Sartomer Company, Inc., Exton, Pennsylvania, U.S.A.的WINGTAK® 树脂;获自Eastman Chemicals, Kingsport,

Tennessee, U.S.A的PICCOTAC® 1020、1095、1098、1100、1115, REGALREZ® 1018、1085、1094、1126、1128、1139、6108、3102, EASTOTAC® H-100E、H-100R、H-100L、H-100W、H-115E、H-115R、H115L、H-115W, REGALITE® C6100、C6100L、C8010、R1010、R1090、R1100CG、R1100、R1125、R7100、R9100和POLY-PALEESTER10; 获自Arakawa Europe, Schwalbach/Ts, GERMANY的ARKONP90、P100、P115和获自Arizona Chemical, ABALMERE, TheNetherlands的SYLVAGUM TR 90, SYLVARES TP 105。特别优选的是以商品名ARKON P100和ARKON P115出售的树脂。在本发明中, 优选的增粘剂, 在氢化烃树脂中, 是具有等于或高于100℃, 更优选地高于110℃的熔化温度, 提供改进的再封闭性的那些。如本文所用“再封闭性”指有效再封闭的数目和在根据本发明的多层易剥离的可再封闭的结构上再封闭之后测定的再打开剥离强度(力)的水平。优选地多于一次的再封闭应当是可能的, 更优选地至少5个再封闭循环; 和优选地再打开剥离力高于0.1N, 优选地高于0.5N。

[0005] 如本文所用, 用语“剥离强度”指当已经将膜密封到第二热塑性膜时分离两个邻接的内部膜层之间的界面的至少一部分所需要的力。用于确定这种结合强度的一种方法在实验部分描述和使用。

[0006] 目前已经惊奇地发现, 可能获得基本上由聚烯烃组合物组成的压敏粘合剂(PSA), 其特别适合用于包含特定的丁烯-1(共)聚合物作为主要组分的易剥离的可再封闭的结构, 该结构提供热密封强度与再封闭性之间最佳的平衡和用于食品接触应用的适合性。任选地和优选地, 本发明的压敏粘合剂还包括至少一种增粘剂。所述增粘剂能够进一步改进本发明的压敏粘合剂层的再封闭性。增粘剂当存在时可以用于降低与典型地基于苯乙烯树脂的已知压敏粘合剂组合物相关的量。

[0007] 本发明的PSA组合物提供本领域已知的苯乙烯橡胶的替代物作为聚合组分用于易剥离可再封闭的结构中的粘性可再封闭层的压敏粘合剂。本发明的热密封可再封闭的多层膜可通过使用浇注或吹膜共挤出方法共挤出至少三个单独的聚合物层来形成。

[0008] 小量的添加剂, 例如滑爽剂或抗粘连剂, 颜料和其它加工助剂, 可以被包括在本发明的可剥离再密封的多层膜中的任何层中或进一步添加到结构(其可以被形成柔韧的膜, 例如金属化的或其它层压的膜结构)的任何层中。

[0009] 因此本发明的第一个目的是压敏粘合剂, 基本上由聚烯烃组合物组成, 包括

[0010] A) 丁烯-1(共)聚合物, 其具有:

[0011] -80wt%或更高, 优选地84wt%或更高的丁烯-1衍生单元的含量

[0012] -80MPa或更低, 优选地60MPa或更低, 更优选地40MPa或更低, 甚至更优选地30MPa或更低的挠曲模量(MEF)

[0013] -低于110℃, 优选地等于或低于50℃的熔化温度DSC(T_mI); 和任选地

[0014] B) 增粘剂, 优选地增粘剂是“氢化的烃树脂”。

[0015] 优选地压敏粘合剂聚烯烃组合物包括:

[0016] 60-95wt%, 更有选地70-95wt%, 甚至更优选地70-80wt%的所述丁烯-1(共)聚合物(A)

[0017] 5-40wt%, 更优选地5-30%, 甚至更优选地20-30wt%的增粘剂(B)。

[0018] 组分(A)和(B)可以例如在共挤出程序中直接熔融混合或混合并制粒以随后用于共挤出程序。

[0019] 用作用于制备本发明的压敏粘合剂(PSA)组合物的主要组分的丁烯-1(共)聚合物(A)典型地展现弹性体性质至塑料性质并可以是丁烯-1与一种或多种 α -烯烃(不同于丁烯-1)的均聚物或共聚物。优选的 α -烯烃(可在丁烯-1(共)聚合物中作为共聚单体存在)是式 $H_2CH=CHR$ 的那些,其中R是H或甲基或 C_{3-6} 直链或支链烷基,特别地乙烯、丙烯、戊烯-1、己烯-1、4-甲基戊烯和辛烯-1。特别地优选的共聚单体是乙烯。

[0020] 优选地,适合根据本发明的用途的丁烯-1(共)聚合物(A)具有经X射线测定低于40%,优选地低于30%甚至更优选地低于20%的低结晶度。

[0021] 优选地,丁烯-1(共)聚合物具有 $0.899g/cm^3$ 或更低,更优选地 $0.895g/cm^3$ 或更低,甚至更优选地低于 $0.875g/cm^3$ 的密度。

[0022] 优选地,丁烯-1(共)聚合物具有低于90,更优选地低于70的邵氏 A(shore A)硬度。

[0023] 优选地,丁烯-1(共)聚合物在 $0^\circ C$ 具有1至60wt%,优选地1至20wt%,更优选地低于15wt%的含量的二甲苯不溶解部分;

[0024] 优选地,丁烯-1(共)聚合物具有在 $135^\circ C$ 在四氢萘中测定的1至4dL/g,优选地1.5至2.5dL/g的本征粘度 $[\eta]$;和

[0025] 优选地,丁烯-1(共)聚合物具有由GPC测定低于4的分子量分布(Mw/Mn)。

[0026] 优选地,根据下文在实验部分描述的DSC方法,在消除样品的热史之后测定丁烯-1(共)聚合物没有熔化温度(T_m)DSC。

[0027] 丁烯-1(共)聚合物(A)优选地选自:

[0028] (A1)丁烯-1均聚物或共聚物,具有:

[0029] -10%至50%,优选地10%至40%的全同立构五单元组百分比(mmmm%),并且更优选地具有至少一种以下性质:

[0030] -由GPC测定高于3,优选地3至4的分子量分布(Mw/Mn);和

[0031] -不存在4,1插入的丁烯单元;

[0032] (A2)具有以下性质的丁烯-1均或共聚物,优选地丁烯-1/乙烯共聚物或丁烯-1/乙烯/丙烯三元聚合物:

[0033] - 由GPC测定等于或小于3,优选地2至3的分子量分布(Mw/Mn);和

[0034] 更优选地

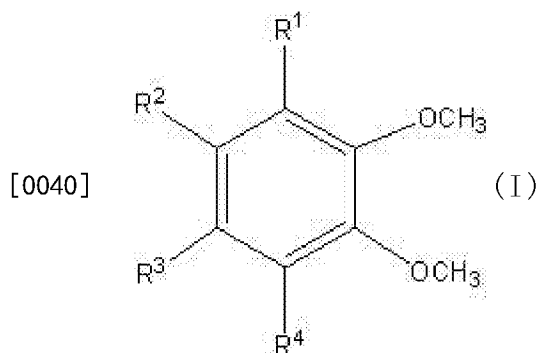
[0035] - 高于80%,优选地等于或高于85%,甚至更优选地高于90%的全同立构五单元组的百分比,

[0036] 丁烯-1(共)聚合物(A1)优选地是具有1mol%至15mol%的共聚单体衍生单元含量的均聚物或共聚物。优选的 α 烯烃共聚单体是乙烯和丙烯。使1-丁烯和任选地一种或更多种 α 烯烃在聚合条件下在ZieglerNatta催化剂系统的存在下接触可以获得丁烯-1(共)聚合物(A1),所述ZieglerNatta催化剂系统包括:

[0037] (a)固体组分,其包括 $MgCl_2$ 上负载的Ti化合物和内部电子供体化合物;

[0038] (b)烷基铝共催化剂;和

[0039] (c)作为外部供体的式(I)的化合物



[0041] 其中：

[0042] R¹、R²、R³和R⁴，彼此相同或不同，是氢原子或C₁-C₂₀烃基，其任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子；或R¹、R²、R³和R⁴中的两个可以结合形成C₅-C₂₀饱和的或不饱和的环，所述环可以用任选地包含属于元素周期表第13-17族的杂原子的C₁-C₁₀烃基取代。据认为催化剂的立构规整能力的下降与外部电子供体化合物相关。外部电子供体化合物(c)以这样的量进料以给出高于2的有机铝化合物与所述电子供体化合物之间的摩尔比(A₁/c)，优选地所述摩尔比包括在4与1000之间，更优选地10与200之间，甚至更优选地20与150之间。

[0043] 活性形式的二氯化镁优选地作为载体使用。从专利文献中普遍已知活性形式的二氯化镁特别地适合作为Ziegler-Natta催化剂的载体。特别地，USP4,298,718和USP4,495,338首先描述了这些化合物在Ziegler-Natta催化剂中的用途。催化剂组分中使用的优选的钛化合物是TiCl₄和TiCl₃；此外，还可以使用式Ti(OR)_{n-y}X_y的Ti-卤代醇化物，其中n是钛的价，X是卤素，优选地氯，y是1与n之间的数字并且R是具有1-18个碳原子的烃基。

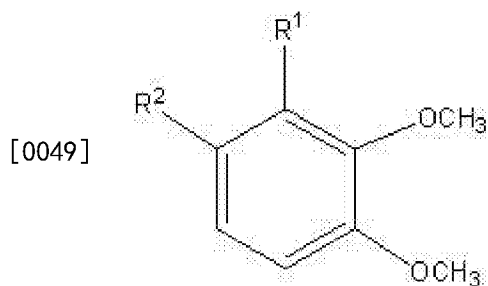
[0044] 内部电子供体化合物优选地选自酯和更优选地单羧酸例如苯甲酸或多羧酸例如邻苯二甲酸或丁二酸的烷基酯、环烷基酯或芳基酯，所述烷基、环烷基或芳基具有1至18个碳原子。优选的内部供体是邻苯二甲酸(可能取代的)的C₁-C₂₀烷基酯。特别优选的是C₁-C₆直链或支链烷基酯。特定的实例是邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二正丙酯、邻苯二甲酸二正丁酯、邻苯二甲酸二正戊酯、邻苯二甲酸二异戊酯、双(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯、乙基-异丁基邻苯二甲酸酯、乙基-正丁基邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸二正己酯、邻苯二甲酸二异丁酯。通常，内部电子供体化合物就MgCl₂而言以0.01至1，优选地0.05至0.5的摩尔比率使用。

[0045] 可以根据几种方法进行固体催化剂组分的制备。

[0046] 以球形形式制备催化剂组分描述于例如在欧洲专利申请EP-A-395083、EP-A-553805、EP-A-553806、EPA-601525和W098/44001中。

[0047] 烷基-Al化合物(b)优选地选自三烷基铝化合物例如三乙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝。也可以使用三烷基铝与烷基卤化铝、烷基铝氢化物或烷基铝倍半氯化物如AlEt₂Cl和Al₂Et₃Cl₃的混合物。

[0048] 外部供体(c)优选地选自式(Ia)的化合物



[0050] (Ia)

[0051] 其中R¹和R²是氢原子或直链或支链C₁-C₂₀烷基。特别地优选的是2,3-二甲氧基甲苯、3,4-二甲氧基甲苯。所述催化剂系统和使用这种催化剂系统的聚合方法的例子可在国际专利申请PCT/EP2010/054356中找到。

[0052] 丁烯-1(共)聚合物(A₂)在老化后可具有可测量的熔化焓。特别地,在室温老化10天之后测量,(A₂)的熔化焓可低于25J/g,优选地4至20J/g。优选地丁烯-1(共)聚合物(A₂)是丁烯-1/乙烯共聚物,其具有低于18mol%,甚至更优选地13至18mol%的乙烯衍生单元含量,就丁烯-1(共)聚合物重量而言相当于约7至10wt%。

[0053] 可以在通过使以下材料接触获得的金属茂催化剂系统的存在下通过聚合单体获得丁烯-1(共)聚合物(A₂):

[0054] -立体刚性的(stereorigid)金属茂化合物;

[0055] -铝氧烷(alumoxane)或能够形成烷基金属茂阳离子的化合物;和任选地,

[0056] -有机铝化合物。

[0057] 所述催化剂系统和使用这种催化剂系统的聚合方法的例子可在W02004/099269和W02009/000637中找到。

[0058] 大体上,用于制备丁烯-1(共)聚合物(C)的聚合过程可以根据已知技术进行,例如使用液体惰性烃作为稀释剂的浆料聚合,或使用例如液体丁烯-1作为反应介质的溶液聚合。此外,也可以在气相中进行聚合过程,其在一种或多种流化或机械搅拌床反应器中操作。在作为反应介质的液体丁烯-1中进行聚合是优选的。

[0059] 作为一般规则,聚合温度通常包括在-100℃至+200℃,优选地20至120℃,更优选地40至90℃,最优选地50℃至80℃中。

[0060] 聚合压力通常包括在0.5至100bar中。

[0061] 可以在相同或不同的反应条件(例如分子量调节剂的浓度、共聚单体浓度、外部电子供体浓度、温度、压力等)下工作的一种或多种反应器中进行聚合。

[0062] 丁烯-1(共)聚合物塑性体(A)优选地作为本发明的PSA组合物的主要组分(多于50wt%,优选地多于70wt%)存在。丁烯-1(共)聚合物塑性体(A)可以是由以下组成的进一步有利的组合物:

[0063] i)80wt%或更多,优选地85至95wt%,更优选地93-90%的具有(A₁或A₂)的上面所述性质的丁烯-1聚合物,和

[0064] ii)至多20wt%,优选地5至15wt%,更优选地7至10wt%的结晶丙烯聚合物;

[0065] 条件是组合物(i)+(ii)中乙烯和/或丙烯衍生的单元的总含量以等于或少于16wt%的量存在。

[0066] 晶状丙烯聚合物(ii)优选地是低密封初始温度(low SIT)丙烯共聚物优选地丙烯

三元聚合物,甚至更优选地丙烯与乙烯和C4-C8 α -烯烃或其混合物的共聚物。塑性体(A)的总可操作性(handability),特别优选地当其是来自金属茂催化的塑性体时,可以通过直接混合(in line compounding)最高至20wt%的所述晶状丙烯聚合物组分(ii)而有利地改进,而基本上不损害其它机械性质。晶状丙烯聚合物(ii)在230℃,2.16kg典型地具有0.6至10g/10min,优选地2至10g/10min的熔体流速值(MFR),130℃至160℃的熔化温度DSC。

[0067] 乙烯在低密封初始温度晶状丙烯聚合物组合物(ii)中的总含量在1wt.%至5wt.%并且C4-C8 α -烯烃在组合物(ii)中的总含量是2.4wt.%至12wt.%。

[0068] 作为惯例常规,相关的专家可以进一步将组分添加剂加入到1-丁烯(共)聚合物(A)(例如稳定剂、抗氧化剂、抗腐蚀剂、成核剂、加工助剂等)和可以给予特定的性质的有机和无机填充剂中,这不偏离本发明的要旨。

[0069] 增粘剂树脂(B)优选地选自芳族石油氢化烃树脂(CAS登记号88526-47-0),其通过催化聚合来自裂化石油原料的沸点不高于220℃(428°F)的低沸馏分的芳族取代烯烃,并且随后催化还原产生的芳族石油烃树脂产生。产生的优选的树脂(适合作为用于与本发明的其它聚合物的混合物中的组分)是具有100-120℃的熔化温度(T_m)的那些。优选的是也适用于制造食物-接触的材料的那些增粘剂。在实例中已经使用“氢化的烃树脂”,其由Arakawa Chemical Industries Ltd以商品名Arkon P100 (T_m 100℃)和Arkon P115 (T_m 115℃)出售。

[0070] 本发明进一步的目的是用于热密封应用的多层易剥离可再封闭的膜结构,其中至少内层由本发明的压敏粘合剂制成或基本上由本发明的压敏粘合剂组成。

[0071] 用于靠着本发明的载体热密封的优选的多层易剥离可再封闭的膜结构是多层共挤出膜,其至少包括:

[0072] -密封外层(优选的厚度是3-10微米,例如5微米)。

[0073] -压敏粘合剂内层(优选的厚度是10至30微米,优选地15-25,例如20微米);包括本发明的压敏粘合剂或基本上由本发明的压敏粘合剂组成。

[0074] -外部支持层,在另一面与所述内层接触(优选地厚度是10至50,例如,大约30微米)。

[0075] 用于靠着本发明的聚乙烯载体热密封的特别优选的多层易剥离可再封闭的膜结构是多层共挤出的吹制膜,其至少包括:

[0076] -密封外层(优选的厚度是3-10微米例如5微米),由聚乙烯均聚物或聚乙烯与其它C3-C10 α -烯烃的共聚物制成,其在190℃/2.16Kg具有0.1至8g/10min的MIE,0.916至0.935g/cm³的密度,优选地是LLDPE或LDPE或MDPE。

[0077] -压敏粘合剂内层(优选的厚度是10至30微米优选地15-25,例如20微米):包括本发明的压敏粘合剂或基本上由本发明的压敏粘合剂组成。

[0078] -外部支持层,其在另一面与所述内层接触,(优选的厚度是10至50,例如大约30微米),其由丙烯均聚物或丙烯与乙烯或其它C4-C10 α -烯烃的共聚物制成,其在230℃/2.16Kg具有0.5至15g/10min的MIL,0.880至0.910g/cm³的密度。

[0079] 相关的专家将知道如何使密封外层和外部支持层的性质适应靠着不同材料(例如聚丙烯、苯乙烯树脂、PVC、PET硬载体或膜或片)的热密封。特别地外(外部)支持层也可以是不同的材料的(例如LLDPE、mLLDPE或其它无规共聚物或合聚物例如Affinitytype)并且包

括复合的层压结构(包括纸、铝箔和/或镀金属或印墨层)中的多层。

[0080] 在以下实施例中给出细节,其为了说明而给出,不限制本发明。

[0081] 以下标准程序用于测试实施例和一般性说明中所定义的性质。

[0082] -MFR:ISO1133在190℃下,装载量2.16kg(除了指明不同温度和装载量之处以外);

[0083] -本征粘度:在135℃下在四氢化萘中确定(ASTM D2857);

[0084] -密度:ISO1183;

[0085] - 挠性弹性模量:ISO 178

[0086] - 硬度 (Shore A): ISO 868;

[0087] -经DMTA分析确定T_g将76mm × 13mm × 1 mm的模塑样品固定在DMTA机器上用于测定拉伸应力。样品的拉伸和放松(relies)频率固定在1 Hz。DMTA翻译从-100℃至130℃样品的弹性反应。在这种方式中可能以弹性反应对温度绘图。对于粘弹性材料的弹性模量被定义为 $E = E' + iE''$ 。DMTA可通过它们的共振分离为两种构成 E' 和 E'' 并绘制 E' 对温度和 $E'/E'' = \tan(\delta)$ 对温度。假定玻璃化转变温度 T_g 是 $E'/E'' = \tan(\delta)$ 对温度曲线的最大值处的温度。

[0088] - 共聚单体含量:通过IR光谱学或NMR(当详细说明时)确定

[0089] 特别地对于丁烯-1 (共)聚合物,共聚单体的量从实施例的共聚物的¹³C-NMR谱计算。在120 °C在二氟化1,1,2,2-四氯-乙烷中对聚合物溶液(8-12 wt%)进行测量。在150.91 MHz以傅立叶转换模式在120 °C使用90°脉冲运行的Bruker AV-600分光光度计上获得¹³C NMR谱,脉冲之间15秒延迟,CPD (WALTZ16) 除去¹H-¹³C偶合。使用60 ppm (0-60 ppm)的光谱窗在32K数据点中贮存约1500个瞬间。

[0090] -共聚物组合物

[0091] -使用以下关系从¹³C NMR谱 计算二单元组(Diad)分布:

[0092] $PP = 100 \ I_1 / \Sigma$

[0093] $PB = 100 \ I_2 / \Sigma$

[0094] $BB = 100 \ (I_3 - I_{19}) / \Sigma$

[0095] $PE = 100 \ (I_5 + I_6) / \Sigma$

[0096] $BE = 100 \ (I_9 + I_{10}) / \Sigma$

[0097] $EE = 100 \ (0.5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25 \ (I_{14})) / \Sigma$

[0098] 其中 $\Sigma = I_1 + I_2 + I_3 - I_{19} + I_5 + I_6 + I_9 + I_{10} + 0.5(I_{15} + I_6 + I_{10}) + 0.25 \ (I_{14})$

[0099] 使用以下关系从二单元组获得摩尔含量:

[0100] $P \ (m\%) = PP + 0.5 \ (PE + PB)$

[0101] $B \ (m\%) = BB + 0.5 \ (BE + PB)$

[0102] $E \ (m\%) = EE + 0.5 \ (PE + BE)$

[0103] $I_1, I_2, I_3, I_5, I_6, I_9, I_{10}, I_{14}, I_{15}, I_{19}$ ¹³C 是¹³C NMR谱中峰的积分(29.9 ppm处EEE次序的峰作为参照)。根据J.C. Randal, Macromol. Chem Phys., C29, 201 (1989), M. Kakugo, Y. Naito, K. Mizunuma and T. Miyatake, Macromolecules, 15, 1150, (1982)和H.N. Cheng, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 21, 57 (1983)进行这些峰的分配。它们被收集在表A中(根据C.J. Carman, R.A. Harrington

和C.E. Wilkes, *Macromolecules*, 10, 536 (1977)命名)。

[0104] 表A.

[0105]

I	化学位移 (ppm)	碳	次序
1	47.34 - 45.60	S _{αα}	PP
2	44.07 - 42.15	S _{αα}	PB
3	40.10 - 39.12	S _{αα}	BB
4	39.59	T _{δδ}	EBE
5	38.66 - 37.66	S _{αγ}	PEP
6	37.66 - 37.32	S _{αδ}	PEE
7	37.24	T _{βδ}	BBE
8	35.22 - 34.85	T _{ββ}	XBX
9	34.85 - 34.49	S _{αγ}	BBE
10	34.49 - 34.00	S _{αδ}	BEE
11	33.17	T _{δδ}	EPE
12	30.91 - 30.82	T _{βδ}	XPE
13	30.78 - 30.62	S _{γγ}	XEEX
14	30.52 - 30.14	S _{γδ}	XEEE
15	29.87	S _{δδ}	EEE
16	28.76	T _{ββ}	XPX
17	28.28 - 27.54	2B ₂	XBX
18	27.54 - 26.81	S _{βδ} + 2B ₂	BE, PE, BBE
19	26.67	2B ₂	EBE
20	24.64 - 24.14	S _{ββ}	XEX
21	21.80 - 19.50	CH ₃	P
22	11.01 - 10.79	CH ₃	B

[0106] -在25℃在二甲苯中溶解的和不溶的部分(XS25℃):在135℃在搅拌下将2.5g的聚合物溶解在250mL的二甲苯中。20分钟之后仍然在搅拌下允许溶液冷却至25℃,并且然后允许静置30分钟。用滤纸过滤沉淀,在氮气流中蒸发溶液,并将残余物在真空下在80℃干燥直到达到恒重。因此,计算在室温(25℃)下溶解的(二甲苯可溶解-XS)和不溶解的聚合物的重量百分比。

[0107] 在环境温度下在二甲苯中不溶解的聚合物的重量百分比被考虑为聚合物的全同立构指数。这一值基本上相当于通过用沸腾的正庚烷萃取确定的全同立构指数,其通过定义构成聚丙烯的全同立构指数。

[0108] -在0℃在二甲苯中溶解的和不溶解的部分(XS0℃):在135℃在搅拌下将2.5g的丁烯-1(共)聚合物(组分(C))溶解在250ml的二甲苯中。在30分钟之后继续在搅拌下允许溶液冷却至100℃,并且然后放置在水和冰浴中冷却至0℃。然后,允许溶液在水和冰浴中静置1小时。用滤纸过滤沉淀。在过滤过程中,将烧瓶放置在水和冰浴中以保持烧瓶内部温度尽可能接近0℃。在完成过滤之后,将滤液温度在25℃平衡,将容量瓶浸渍在水-流动浴中约30分

钟并且然后分成两个50ml等份。在氮气流中蒸发溶液等份,并且在80℃在真空下干燥残余物直到达到恒重。两种残余物之间的重量差异必须低于3%;否则必须重复测试。因此,从残余物的平均重量计算聚合物溶解重量百分比(在0℃二甲苯可溶解=XS0℃)。在0℃在o-二甲苯中不溶解的部分(在0℃二甲苯不溶解=XI%0℃)是:

[0109] $XI\%0^{\circ}\text{C}=100-XS\%0^{\circ}\text{C}$ 。

[0110] -X-射线结晶度的确定使用Cu-K α 1放射、具有固定的狭缝的X-射线衍射粉末衍射计测定X-射线结晶度并以每6秒0.1°步幅收集衍射角 $2\Theta=5^{\circ}$ 与 $2\Theta=35^{\circ}$ 之间的光谱。厚度约1.5-2.5mm和直径2.5-4.0cm的圆盘形式的压模样品上进行测定。在 $200^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下不施加任何可测的压力持续10分钟,在压模机中获得这些样品。然后施加约10Kg/cm²的压力约几秒钟并且将这最后的操作重复3次。通过为整个谱图定义适合的直线基线并计算谱图曲线与所述基线之间的总面积(Ta),表示为计数/秒 2Θ ,使用衍射图得到结晶度所必需的所有的成分。

[0111] 然后沿着整个谱图,界定适合的无定形曲线,其根据两相模型分离无定形区域与晶体区域。因此可能计算作为无定形曲线与基线之间的区域的无定形区域(Aa),表示为计数/秒 2Θ ;和晶体区域(Ca),表示为计数/秒 2Θ ,为 $Ca=Ta-Aa$ 然后根据下式计算样品的结晶度: $\%Cr=100\times Ca/Ta$

[0112] -热性质(熔化温度和焓)通过差示扫描量热法(D.S.C.)在Perkin Elmer DSC-7仪器上确定。丁烯-1均和共聚物的熔化温度根据以下方法确定:

[0113] -TmII(在第二次加热历程中测定):将由聚合获得的称重的样品(5-10mg)密封到铝盘中并在200℃下加热,其中扫描速度相当于20℃/分钟。将样品在200℃下保持5分钟以允许所有晶体完全熔化,因此消除样品的热史。连续地,冷却至-20℃之后,其中扫描速度相当于10℃/分钟,最高温度理解为结晶温度(Tc)。在-20℃静置5分钟之后,在200℃下第二次加热样品,其中扫描速度相当于10℃/min。在这第二次加热历程中,最高温度当存在时被理解为聚丁烯-1(PB)晶型II(TmII)的熔化温度并且面积为总熔化焓($\Delta HfII$)。

[0114] -10天之后的熔化焓和晶型I的熔化温度(TmI)如下通过使用差示扫描量热法(D.S.C.)在Perkin Elmer DSC-7仪器上测定:将由聚合获得的称重的样品(5-10mg)密封到铝盘中并在200℃加热,其中扫描速度相当于20℃/分钟。将样品保持在200℃持续5分钟以允许所有晶体完全熔化。然后将样品在室温下贮存10天。在10天之后,使样品经受DSC,将其冷却至-20℃,并且然后将其在200℃加热,扫描速度相当于10℃/min。在这一加热历程中,来自温谱图中较低温度侧的第一个最高温度理解为熔化温度(TmI),并且面积为10天之后的总熔化焓(ΔHf)。

[0115] 当存在来自加入聚丙烯聚合物(ii)的丙烯结晶度时在更高温度可以检测到进一步的熔化温度峰(PP)。

[0116] -确定全同立构五单元组含量:将50 mg的各样品溶解在0.5mL的C₂D₂Cl₄中。

[0117] 在Bruker DPX-400 (100.61Mhz, 90°脉冲,脉冲之间12s延迟)上获得¹³CNMR谱。对于每一图谱存储约3000个瞬间;mmmm五单元组峰(27.73ppm)被用作参照。

[0118] 如文献(Macromolecules 1991, 24, 2334-2340, byAsakuraT.等人和Polymer, 1994, 35, 339, byChujoR等人)中所描述进行微观结构分析。

[0119] 五单元组立构规整度的百分数值(mmmm%)(对于丁烯-1均和共聚物在实验部分提

供)是有规立构的五单元组的百分数(全同立构的五单元组),其从支化的亚甲基碳的NMR区域(约27.73ppm,指定到BBBBB全同立构序列)中相关的五单元组信号(峰面积)计算,其中应当考虑无规立构五单元组之间的重叠和由于 α -烯烃共聚单体(当存在时例如丙烯或乙烯衍射单元)而落入相同区域的那些信号。

[0120] -通过凝胶渗透色谱(GPC)的MWD确定

[0121] 对于所有样品分子量参数和分子量分布使用WatersGPCV2000仪器测定,其安装有四个PLgel10lexis混合凝胶的柱装置(聚合物实验室)和IR4红外检测器(PolymerChar)。柱尺寸是300×7.5mm并且它们的粒径是13 μ m。使用的流动相是1-2-4-三氯苯(TCB)并且其流速保持在1.0mL/min。所有的测定在150℃下进行。溶液浓度是在TCB中0.1g/dL并且加入0.1g/L的2,6-二叔丁基-对-甲酚以防止降解。为了GPC计算,通用校正曲线使用由聚合物实验室提供的10个聚苯乙烯(PS)标准样品(最高分子量在580至8500000的范围内)获得。使用三阶多项式拟合(third order polynomial fit)插入实验数据并获得相关的校正曲线。使用Empower (Waters)进行数据采集和处理。Mark-Houwink关系用于确定分子量分布和相关的平均分子量:对于PS和PB K值分别是 $K_{PS} = 1.21 \times 10^{-4}$ dL/g和 $K_{PB} = 1.78 \times 10^{-4}$ dL/g,同时使用Mark-Houwink 指数对于 PS $\alpha = 0.706$ 和对于PB $\alpha = 0.725$ 。

[0122] 对于丁烯/乙烯共聚物,尽管关心数据评价,假定对于每种样品在分子量的全部范围中组成是恒定的并且Mark-Houwink关系的K 值使用下面报告的线性组合来计算:

$$[0123] \quad K_{EB} = x_E K_{PE} + x_B K_{PB}$$

[0124] 其中 K_{EB} 是共聚物的常数, K_{PE} (4.06×10^{-4} , dL/g)和 K_{PB} (1.78×10^{-4} dL/g) 是聚乙烯和聚丁烯的常数, x_E 和 x_B 是乙烯和丁烯的wt%含量。Mark-Houwink 指数 $\alpha = 0.725$ 被用于所有的丁烯/乙烯共聚物(关于它们的组合物独立地)。

[0125] 对于丁烯/丙烯共聚物,当PP 和PB具有非常相似的K时,不应用修正并且使用PB的K和 α 值为共聚物积分。

[0126] 实施例中使用的材料

[0127] 表1 报告了本发明的丁烯-1 (共) 聚合物(A1型和A2型)以及对比物的结构和性质

[0128]

		PR1	PR2	PR3	PR4	PR5
聚合物类型		A1	A2	A2	A2	对比物
		C4 homo	C4C2	C4C2C3**	C4C2	C4C3
C3 含量(NMR)	wt%	-	-	6.3	-	3.9
C2 含量(NMR)	wt%	-	8.3	8.6	4.8 (IR 5.4)	-
本征粘度	dL/g	2.12	2.05	1.9	1.95	2.3
熔体流速-@ 190/2.16	g/10min	0.4	1.1	1.0	1	0.45
密度	g/cc	0.8694	0.874	0.8673	0.8830	0.8786
挠性弹性模量 (ISO 178)	MPa	<10	<10	<10	75	31
Shore A 硬度 (ISO 868)		34.8	65	61.8	89.4	74.5
T _g (DMTA)	°C	-4.2	-36.3	-27	-22	-5.8
% 晶体 RX	%	13	9	9	25	29
DSC T _m II ^a	°C	nd	Nd	nd(PB) 155(PF)	nd	100
DSC T _m I		106.0	40	40.33	37.9 ~ 48.8	118
5X.0.0 °C 可溶解的总量	wt%	86.9	99	94.6	99	57
ramm%	%	29	91	90	90	54
Mw/Mn		3.5	2.3	2.9	2.8	6.1
10 天后 ΔHF	J/g	6.3	6.7	11.5	26.97	-
1,4 插入		不存在	Na	na	na	不存在

[0129] Nd = 不可测的 Na =不可获得的

[0130] * 来自第二次加热历程(消除样品的热史之后)中收集的DSC温谱图

[0131] ** 丙烯衍生单元(C3)的含量来自与7wt%的低密封初始温度结晶丙烯三元聚合物组分(ii)(在230°C/2.16kg时具有 5.50 g/10 min的 MIL)直接混合,乙烯衍生单元含量大约 3 wt%,丁烯-1衍生单元大约 9 wt%。

[0132] PB1是通过在低立体特异性Ziegler-Natta催化剂的存在下如国际申请W02006/042815中所描述的方法聚合单体获得的丁烯-1 均聚物(类型A1)。为了获得本发明的A1型聚合物,用于进一步降低催化剂的立体调节能力的外部供体是外部供体3,4-二甲氧基甲苯。在其中液体丁烯-1构成液体介质的液相搅拌反应器中进行PB1聚合。

[0133] 提前将固体催化剂组分制备到500 ml四颈圆底烧瓶中,用氮气吹扫,在0 °C引入225 ml的TiCl₄。伴随搅拌,加入6.8 g的微球MgCl₂·2.7C₂H₅OH(如USP 4,399,054中实施例2所描述但在3,000 rpm 下而不是10,000 rpm下操作)。将烧瓶加热至40°C并向其中加入4.4 毫摩尔的邻苯二甲酸二异丁基酯。将温度上升至100 °C并维持两小时,然后停止搅拌,

允许固体产物静置并吸去上清液。

[0134] 加入200 ml的新鲜的 TiCl_4 ,使混合物在120 °C下反应一小时然后吸去上清液并在60 °C将获得的固体用无水己烷洗涤六次(6 x 100 ml)并且然后在真空下干燥。催化剂组分包含2.8 wt%的Ti和12.3 wt%的邻苯二甲酸酯。

[0135] 如上面报告所制备的固体催化剂组分与 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ (TIBAL) 预接触并且外部供体3, 4-二甲氧基甲苯与三异丁基铝/供体比例为5.7以及供体/催化剂比例为8.83。

[0136] 将获得的催化剂注入 (0.6 g/h)到在以下条件下工作的反应器链:

[0137] 温度:76°C

[0138] 丁烯进料 = 90.9 Kg/h

[0139] 氢进料= 0.65 g/h

[0140] 滞留时间135 min

[0141] 产生约20 Kg/h的聚合物。对于PB1在最终聚合物上进行的表征的结果在表1中报告。

[0142] PB2和PB4是根据W02004/099269和W02009/000637中描述的方法产生的丁烯-1/乙烯共聚物(类型A2)。

[0143] PB3获自PB2,其通过直接混合以相对于(共)聚组合物重量的7 wt%的量加入的低密封初始温度晶体三元聚合物(ii), (A)=(i)+(ii)=PB2+(ii)。

[0144] PB5是对比性的与丙烯的丁烯-1 共聚物,其用也用于PB1的相同的Ziegler Natta催化剂产生;根据国际申请W02006/042815 A1中所描述的方法但是不存在外部供体。

[0145] PB6是对比性丁烯-1 均聚物,在 190/2.16Kg时MIE= 0.9 g/10min,密度0.906 g/cc,熔化温度DSC T_m 114°C,结晶度 46%,挠曲模量 250 MPa,用作进一步的对比性丁烯-1 聚合物。

[0146] 同样地使用丁烯-1 (共)聚合物 (A) (表3中实施例4-9)或以如表2实施例1-3中所显示的量与增粘剂熔融混合。将实施例1-9产生的组合物制粒并使用商业添加剂干燥,抗粘着剂以改进可流动性并促进组合物的可操作性。最后处理导致最后的小球中添加剂的总量低于1.0 wt%,优选地低于0.5wt%,甚至更优选地低于0.2wt%(每种添加剂约100-1500 ppm或更少)。这些最后处理的实例可以在国际专利申请PCT/EP2010/056159中找到。

[0147] 随后将根据实施例1-9的组合物共挤出产生三层吹制膜。共挤出实施例1-9的组合物制成的内层(厚度大约 20 微米),其在一面与密封外层接触并在另一面与外部支持层接触。密封外层(厚度大约 5 微米)由LDPE制成,其在190°C/2.16Kg时具有MIE =1.9g/10 min,密度0.925 g/cm³。外部支持层(厚度30 微米)由丙烯与乙烯的共聚物制成,其具有约3wt% 的乙烯含量和在230°C/2.16Kg时MIL = 2g/10min,密度 0.900 g/cm³。

[0148] 已经通过在210-215 °C的熔化温下在单螺杆Dr. Collin挤出机中挤出用于外部层的每种测试组合物和聚合物来制备吹制膜,所述单螺杆Dr. Collin挤出机安装有三层共挤出吹制膜线。生产量是约(大约) 20 kg/h。挤出机安装有环形模头,模头具有80 mm直径并具有1.2 mm模隙。通过环境温度下用冷却空气通过双重流动冷却环将膜冷却。将泡放平并以 9 m/min的膜拉伸速度缠绕。产生膜,其中泡壁厚度是55 μm ,其是获得的最终样品厚度。

[0149] 对照聚乙烯支持膜测试三层共挤出的吹制膜的剥离强度,聚乙烯支持膜由聚乙烯

制成,在190℃/2.16Kg时具有MIE=0.75 g/10 min,密度0.923 g/cm³。用RDM密封机器在不同温度下热密封之后测定剥离(首次剥离)并且也在手动压力再封闭(相当于 大约 2 bar 的再封闭压力)之后再打开时进一步测定。

[0150] 剥离强度参照ASTM F2029/ ASTM F88测定(以N/15mm计)。对于每次测试,将上面制备的三层膜样品与聚乙烯膜成直线叠加,邻接的层是三层膜的密封外层与聚乙烯支持膜。在挤出至少7天后,用RDM密封机型号HSE-3 multi seal将叠加的样品横向密封。在4 bars的压力下密封时间是0.5秒。对于每次密封,密封温度上升,从100℃开始。将密封的样品留置冷却并在标准条件下(23℃和50%相对湿度)贮存7天。将密封的样品切成 15 mm宽的条,将其未密封端附着到Instron机器,其中它们在100 mm/min的牵引速度下测试,夹子(grips)之间的起始距离是50mm。拉伸测试中测定的平均力(稳定水平)被定义为剥离强度。

[0151] 在每种温度下在首次剥离强度测定之后将条手动再封闭并用相同的过程再打开,测定每次再打开周期中的剥离强度。在表2和3中报告结果。

[0152] 表2.

[0153]

内层	实施例号	透明度	模量度	在 190℃ / 2.16kg 时 MFR	温度	平均剥离力 (N)					
组合物		%	%	g/10min	℃	首次剥离	1 st 再打开	2 nd 再打开	3 rd 再打开	4 th 再打开	5 th 再打开
85 wt% PB3 +15 wt% Arkor P100	1	94.1	7.1	1.5	100	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					110	4.1	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
					120	4.0	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2
					130	4.9	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3
					150	4.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
					170	4.6	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2
					190	3.9	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
75 wt% PB3 +25 wt% Arkor P100	2	93.8	7.3	2.5	100	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					110	4.1	0.7	0.6	0.5	0.5	0.5
					120	4.1	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
					130	4.2	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5
					150	4.4	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5
					170	4.1	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4
					190	4.1	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
75wt% PB3 +25wt% Arkor P113	3	93.6	7.6	2.5	100	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					110	4.6	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6
					120	4.7	0.8	0.7	0.6	0.6	0.5
					130	5.2	0.9	0.7	0.6	0.6	0.6
					150	5.2	0.8	0.7	0.6	0.6	0.6
					170	4.9	0.8	0.6	0.5	0.5	0.5
					190	5.0	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5

[0154] 表3 - 内层中这样的丁烯-1 (共)聚合物

[0155]

片层	厚度 mm	厚度 %	厚度 %	在 190 °C / 2.16Kp 时 MFR g/10min	温度 °C	平均剥离力(N)	1° 剥离力	2° 剥离力	3° 剥离力	4° 剥离力	5° 剥离力
组别		%	%								
PB1	7	93.5	7.7	8.4	100	3.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
					110	2.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
					120	2.9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
					130	2.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
					150	2.8	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
					170	2.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
PB3	4	94.3	5.5	1.0	100	4.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
					110	5.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1
					120	5.8	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
					130	5.6	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
					150	5.8	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
					170	5.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
PB4	8	94.7	6.3	1.0	100	5.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
					110	6.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0
					120	6.3	0.2	0.1	0.1	0.0	0.0
					130	5.3	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
					150	5.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
					170	5.4	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
PB5 97.12	5c	94.2	7.8	0.5	100	0.7	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
					110	2.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
					120	1.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
					130	1.2	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
					150	1.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
					170	1.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
PB6 97.12	6c	94.6	9.4	0.9	100	1.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					110	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					120	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					130	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					150	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					170	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
					190	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0