



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101489787 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 12

(21) 申请号 200780026915. 8

(22) 申请日 2007. 07. 17

(30) 优先权数据

60/807, 554 2006. 07. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 01. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/073674 2007. 07. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/011402 EN 2008. 01. 24

(73) 专利权人 艾利丹尼森公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 C·J·布莱克威尔 K·O·海德森

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 赵蓉民 陆惠中

(51) Int. Cl.

B32B 27/32 (2006. 01)

G09F 3/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1774330 A, 2006. 05. 17, 权利要求 1-29, 说明书第 1 页第 12-27 行, 第 2 页第 21 行至第 17 页第 2 行, 图 1-8, 表 1.

审查员 张成森

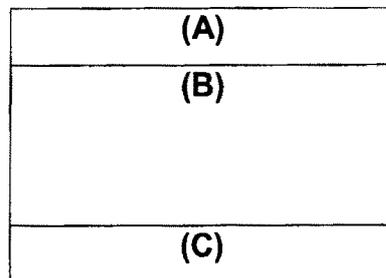
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

(54) 发明名称

非对称多层聚合物膜和标签材料及其标签

(57) 摘要

用于给物品作标记的聚合物膜包括非对称多层膜, 其包括特定表层和芯层, 其组成解决了包括印刷油墨和粘合剂的粘合以及冲切性能 (die-cuttability) 在内的多种需要。该聚合物膜在向含有粘合剂的标签材料和粘合标签的转化方面提供了改进的性能。



1. 用于给物品作标记的聚合物膜,其包括:
 - (A) 印刷表层,其具有上表面和下表面,并且包括至少一种密度高达 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 的聚乙烯以及至少一种聚丙烯;
 - (B) 芯层,其具有上表面和下表面,并且包括至少一种聚丙烯共聚物、至少一种聚丙烯均聚物以及至少一种聚乙烯,其通过齐格勒-纳塔或茂金属催化制备并且具有 0.86 至 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度;和
 - (c) 粘合表层,其具有上表面和下表面,并且包括至少一种接枝有不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的聚烯烃,其中所述印刷表层 (A) 的所述下表面位于所述芯层 (B) 的所述上表面之上,并且所述粘合表层 (C) 的所述上表面位于所述芯层 (B) 的所述下表面之下,其中所述芯层包括,基于重量,50%至 85%的至少一种丙烯共聚物、5%至 25%的至少一种丙烯均聚物和 5%至 25%的至少一种聚乙烯。
2. 权利要求 1 的膜,其中在所述芯层 (B) 中的所述至少一种聚乙烯具有 0.870 至 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。
3. 权利要求 1 的膜,其中所述粘合表层 (C) 还包括至少一种丙烯均聚物。
4. 权利要求 1 的膜,其中所述粘合表层包括按重量计 10 至 90%的至少一种接枝有不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的聚烯烃以及 10 至 90%的至少一种丙烯均聚物。
5. 权利要求 4 的膜,其中所述接枝有不饱和羧酸的聚烯烃是马来酸酐接枝的聚丙烯。
6. 权利要求 1 的膜,其中所述膜通过所述层 (A)、(B) 和 (C) 的共挤出来制备。
7. 权利要求 1 的膜,其中所述膜被定向。
8. 权利要求 7 的膜,其中所述膜在纵向上单轴定向。
9. 权利要求 1 的膜,其中所述印刷表层 (A) 包括至少一种线型低密度聚乙烯和至少一种聚丙烯均聚物。
10. 权利要求 1 的膜,其中所述芯层 (B) 的所述聚乙烯包括至少一种线型低密度聚乙烯。
11. 权利要求 1 的膜,其中所述印刷表层 (A) 包括基于重量 60%至 90%的至少一种聚乙烯以及 10%至 40%的至少一种聚丙烯。
12. 权利要求 1 的膜,其中所述印刷表层 (A) 包括,基于重量,60%至 90%的至少一种线型低密度聚乙烯以及 10%至 40%的至少一种丙烯均聚物。
13. 权利要求 1 的膜,其中所述印刷表层还包括,基于重量,1 至 10%的至少一种防结块剂。
14. 权利要求 2 的膜,其中所述芯层包括,基于重量,50%至 85%的所述聚丙烯共聚物、5%至 25%的所述聚丙烯均聚物和 5%至 25%的所述线型低密度聚乙烯。
15. 权利要求 1 的膜,其中所述粘合表层 (C) 包括马来酸酐接枝的聚丙烯。
16. 权利要求 1 的膜,其进一步包括 (D) 接合层,其具有上表面和下表面并且包括至少一种聚丙烯共聚物、至少一种聚丙烯均聚物以及至少一种聚乙烯,其通过齐格勒-纳塔或茂金属催化制备并且具有 0.86 至 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,其中所述接合层的所述上表面与所述印刷表层 (A) 的所述下表面接触,并且所述接合层的所述下表面与所述芯层 (B) 的所述上表面接触,并且所述芯层 (B) 进一步包括再生膜。
17. 权利要求 16 的膜,其中所述接合层中所述聚乙烯的密度为 0.870 至 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 。

18. 权利要求 1 的膜,其中所述膜是透明的。
19. 权利要求 1 的膜,其中所述芯层还包含颜料。
20. 权利要求 1 的膜,其中所述膜是不透明的。
21. 含有粘合剂的标签材料,其包括:
权利要求 1 的膜 ;和
(E) 粘合层,所述粘合层具有上表面和下表面,其中所述粘合层的所述上表面粘附地结合于所述膜的所述粘合表层 (C) 的所述下表面。
22. 含有粘合剂的标签材料,其包括:
权利要求 16 的膜 ;和
(E) 粘合层,所述粘合层具有上表面和下表面,其中所述粘合层的所述上表面粘附地结合于所述膜的所述粘合表层 (C) 的所述下表面。
23. 权利要求 22 的标签材料,其进一步包括剥离衬垫 (F),其中所述剥离衬垫可剥离地结合于所述粘合层 (E) 的所述下表面,并且所述粘合层 (E) 是压敏粘合层。
24. 粘合标签,从权利要求 23 的标签材料冲切得到。

非对称多层聚合物膜和标签材料及其标签

相关申请的交叉参考

[0001] 本申请要求在 2006 年 7 月 17 日提交的美国临时申请号 60/807,554 的权益。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于给物品作标记的非对称多层聚合物膜,并且进一步涉及包括所述聚合物膜在内的含有粘合剂的标签材料和粘合标签。

技术背景

[0003] 粘合标签在给商业物品作标记方面具有广泛的应用,包括各种消费者和工业产品所用的塑料、纸、金属和玻璃容器。由于粘合标签的这种广泛应用,粘合标签的使用性能方面和 / 或制备粘合标签的加工方面的提高是有益的。

发明内容

[0004] 在一种实施方式中,本发明涉及用于给物品作标记的非对称多层聚合物膜,其包括 (A) 印刷表层,其具有上表面和下表面并且包括至少一种聚乙烯——密度高达 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ ——以及至少一种聚丙烯;(B) 芯层,其具有上表面和下表面并且包括至少一种聚丙烯共聚物、至少一种聚丙烯均聚物以及至少一种聚乙烯,其通过齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 或茂金属催化制备并且具有从 0.86 至 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度;和 (c) 粘合表层,其具有上表面和下表面并且包括至少一种接枝有不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的聚烯烃,其中印刷表层 (A) 的下表面位于芯层 (B) 的上表面之上,并且粘合表层 (C) 的上表面位于芯层 (B) 的下表面之下。

[0005] 在另一种实施方式中,粘合表层 (a) 还包括至少一种聚丙烯均聚物。

[0006] 在本发明的另一种实施方式中,多层聚合物膜进一步包括 (D) 接合层 (tie layer),其具有上表面和下表面并且包括至少一种聚丙烯共聚物、至少一种聚丙烯均聚物以及至少一种聚乙烯,其通过齐格勒-纳塔或茂金属催化制备并且具有从 0.86 至 $0.98\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,其中接合层的上表面与印刷表层 (A) 的下表面接触并且接合层的下表面与芯层 (B) 的上表面接触,并且芯层 (B) 进一步包括再生膜。

[0007] 在本发明的另一种实施方式中,含有粘合剂的标签材料包括多层聚合物膜——所述多层聚合物膜包括层 (A)、(D)、(B)、(C) 和 (E) 粘合层,所述粘合层具有上表面和下表面,其中粘合层的上表面粘附地结合于该膜的粘合表层 (C) 的下表面。

[0008] 本发明进一步的实施方式是粘合标签,其是从含有粘合剂的标签材料中冲切的,其中该标签材料包括聚合物膜——所述聚合物膜包括层 (A)、(D)、(B)、(C),粘合层 (E),和剥离衬垫 (F),其中剥离衬垫可剥离地结合于粘合层 (E) 的下表面,并且粘合层 (E) 是压敏粘合层。

[0009] 本发明的多层聚合物膜已经发现由于该膜的非对称层结构改进了粘合标签的使用性能以及制备包括该聚合物膜的粘合标签的工艺。

附图说明

[0010] 图 1 是本发明的聚合物膜的横截面图,该聚合物膜包括三层。

[0011] 图 2 是本发明的聚合物膜的横截面图,该聚合物膜包括四层。

[0012] 图 3 是本发明的含有粘合剂的标签材料的横截面图。

具体实施方式

[0013] 在本发明的一种实施方式中,多层聚合物膜包括 (A) 印刷表层,其具有上表面和下表面;(B) 芯层,其具有上表面和下表面;和 (c) 粘合表层,其具有上表面和下表面,其中印刷表层 (A) 的下表面位于芯层 (B) 的上表面之上,并且粘合表层 (C) 的上表面位于芯层 (B) 的下表面之下。在本发明的另一种实施方式中,包括层 (A)、(B) 和 (C) 的聚合物膜进一步包括 (D) 接合层,其具有上表面和下表面,其中接合层的上表面与印刷表层 (A) 的下表面接触并且接合层的下表面与芯层 (B) 的上表面接触。术语“在……之上 (overlie)”和“在……之下 (underlie)”是指在第二层之上或之下的第一层可部分或完全覆盖第二层,并且第一层可与第二层直接接触或者一个或多个中间层可位于第一层和第二层之间。如本文所用的术语“非对称”是指多层膜的每一层的组成是不同的。

(A) 印刷表层

[0014] 印刷表层 (A) 包括至少一种聚乙烯 (PE) 和至少一种聚丙烯 (PP)。该聚乙烯包括这样的聚乙烯,其密度高达约 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$,或者约 0.86 或 0.87 至约 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 。该聚乙烯可包括极低密度聚乙烯 (VLDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、或任何前述聚乙烯的混合物。聚乙烯的混合物可以包括两种或多种同类型的聚乙烯,诸如举例来说两种线型低密度聚乙烯的混合物,或者可以包括两种或多种取自两种或多种不同类型的聚乙烯,诸如举例来说 LLDPE 和 MDPE 的混合物。VLDPE 一般具有从 0.88 至 $0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度并且可以包括从乙烯和具有 3 至 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体经过茂金属或齐格勒-纳塔 (Z-N) 催化制备的聚乙烯共聚物,其中共聚单体含量为 4 至 25 摩尔百分数以上。一般而言,茂金属催化剂相比 Z-N 催化剂在该聚合物中给出更均匀支化和更大的均一性。LDPE 一般具有从 0.86 或 0.87 至 0.935 的密度并且可包括聚乙烯共聚物,来自乙烯和一种或多种 C_3 - C_{20} α -烯烃共聚单体的聚乙烯共聚物,或者任何前述聚合物的混合物,其中 LDPE 是采用自由基催化高压下制备的。LDPE 具有短链和长链分支。LLDPE 一般具有从 0.86 或 0.87 至 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度并且可包括借助 Z-N 或茂金属催化从乙烯和一种或多种 C_3 - C_{20} α -烯烃共聚单体制备的聚乙烯共聚物,其中共聚单体含量为 2.5 至 3.5 摩尔百分数。LLDPE 具有短链分支。MDPE 一般具有 0.925 至 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度并且可包括借助 Z-N 或茂金属催化从乙烯和一种或多种 C_3 - C_{20} α -烯烃共聚单体制备的聚乙烯共聚物,其中共聚单体含量为 1-2 摩尔百分数。在本发明的实施方式中,印刷表层 (A) 包括来自齐格勒-纳塔催化的低粘度 LLDPE 和来自茂金属催化的 LLDPE。来自 Z-N 催化的低粘度 LLDPE 可具有 3-40、5-30 或 7-20 的熔体指数,熔体指数是在 190°C /2.16kg 以 $\text{g}/10\text{min}$ 为单位通过 ASTM 方法测量的。本文上述聚乙烯可从树脂供应商诸如 Dow Chemical Co. 和 Exxon-Mobil Chemical Co. 得到。有用的 Z-N 聚乙烯的特定实例包括来自 Dow 的 Dowlex

2517;来自 Huntsman 的 ChevronPhillips 的 L2101 或 L8148(熔体指数 0.9) 以及 Marflex 7105DL(熔体指数 0.5)。Dowlex 2517 的密度为 0.917g/cc 且熔体指数 25g/10min, 并且 L2101 的熔体指数为 24g/10min。茂金属催化的 LLDPE 的实例包括 Exxon-Mobil EXACT 4049, (密度 0.873g/cc 且熔体指数 4.5g/10min);Dow AFFINITY 8200G(密度 0.870g/cc) 以及 AFFINITY KC8852(熔体指数 3.0)。

[0015] 印刷表层 (A) 还包括至少一种聚丙烯,其在一种实施方式中,具有 1-40、2-30 或 4-20 的熔体指数,熔体指数是在 230°C /2.16kg 以 g/10min 为单位通过 ASTM 方法 D1238 测量的。该聚丙烯可包括聚丙烯均聚物、聚丙烯共聚物或者任何前述聚合物的混合物。该聚丙烯可采用 Z-N 或茂金属催化剂制备。

[0016] 许多有用的丙烯均聚物可从各种来源商业得到。一些有用的均聚物被列出,并描述在下表 I 中。

表 I
商业丙烯均聚物

商品名称	公司	熔体流动性 g/10min	密度 (g/cm ³)
5390N	Dow Chemical	12.0	0.90
SE66R	Dow Chemical	8.8	0.90
H7010	Dow Chemical	12	NA
3622	Atofina	12.0	0.90
3576X	Atofina	9.0	0.90
Moplen HP400N	Basell	12.0	0.90
P4G4K-038*	Huntsman	12	0.90
P464K-173X*	Huntsman	12	0.90
9074*MED	Exxon Mobil	14	0.90

* 含有成核剂

[0017] 在另一种实施方式中,该聚丙烯可以是丙烯共聚物,并且该丙烯共聚物包括丙烯和按重量计高达约 40% 的至少一种 α -烯烃的聚合物,所述 α -烯烃选自乙烯以及含有 4 至约 12 或者 4 至约 8 个碳原子的 α -烯烃。有用的 α -烯烃的实例包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯。在一种实施方式中,用在本发明中的丙烯的聚合物包括丙烯与乙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯的聚合物。用在本发明中的丙烯 α -烯烃聚合物包括无规共聚物以及嵌段共聚物,尽管无规共聚物一般而言是特别有用的。在一种实施方式中,该膜不含耐冲击共聚物。可以使用两种或多种丙烯共聚物的混合物以及丙烯共聚物与丙烯均聚物的混合物。

[0018] 在一种实施方式中,丙烯共聚物是丙烯-乙烯共聚物,其中乙烯含量按重量计从约 0.2% 至约 10%。在另一种实施方式中,乙烯含量按重量计从约 3% 至约 10%,或者按重量计从约 3% 至约 6%。关于丙烯-1-丁烯共聚物,按重量计高达约 15% 的 1-丁烯含量是有用的。在一种实施方式中,1-丁烯含量一般可在按重量计约 3% 至约按重量计 15% 的范围内,并且在其它实施方式中,该范围为按重量计从约 5% 至约 15%。丙烯-1-己烯共聚物可包含按重量计高达约 35% 的 1-己烯。在一种实施方式中,1-己烯的量按重量计高达约

25%。用在本发明中的丙烯-1-辛烯共聚物可含有按重量计高达约40%的1-辛烯。更经常地,丙烯-1-辛烯共聚物将含有按重量计高达约20%的1-辛烯。

[0019] 用于制备本发明的膜面料的丙烯共聚物可通过本领域技术人员熟知的技术制备,并且许多这类共聚物是商业上可得到的。举例来说,用在本发明中的共聚物可采用单(活性)中心茂金属催化剂通过丙烯与 α -烯烃例如乙烯或1-丁烯共聚而获得。

[0020] 一些有用的商业上可得到的丙烯共聚物的列表见下表II。表II商业丙烯共聚物

商业名称	来源	%乙烯	%1-丁烯	熔体流动速度 (g/10min)	密度 (g/cm ³)
DS4D05	Dow Chemical	----	14	6.5	0.890
DS6D20	Dow Chemical	3.2	----	1.9	0.890
DS6D81	Dow Chemical	5.5	----	5.0	0.90
SR4-189	Dow Chemical	----	8	5.7	0.90
P5M2K-070X	Huntsman	3.2	----	----	0.90
TR3120C	Sunoco	NA	----	12	NA
R771-10N	Dow Chemical	NA	----	10	NA

[0021] 在一种实施方式中,基于重量,印刷表层包括约60%至约90%的至少一种聚乙烯以及约10%至约40%的至少一种聚丙烯。在另一种实施方式中,印刷表层包括约70%至约90%的至少一种聚乙烯以及约10%至约30%的至少一种聚丙烯。在另一种实施方式中,印刷表层包括约37-53%的低粘度ZN LLDPE、约23-37%的茂金属LLDPE和约10-40%的丙烯均聚物。

[0022] 印刷表层(A)可进一步包括一种或多种额外的热塑性聚合物。一种或多种额外的热塑性聚合物可包括除了聚乙烯和聚丙烯之外的聚烯烃,烯烃-不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物共聚物,苯乙烯基聚合物或共聚物,聚氨酯,聚氯乙烯,聚碳酸酯,聚酰胺,氟塑料,聚(甲基)丙烯酸酯,聚丙烯腈,聚酯,或者任何前述聚合物的混合物。

[0023] 印刷表层(A)可进一步包括一种或多种添加剂,如美国专利号6821592中所述。一种或多种添加剂可包括成核剂、防结快剂、加工助剂、润滑剂、抗静电剂、颜料、空化剂、无机填料、抗氧化剂或者任何前述添加剂的混合物。

[0024] 在一种实施方式中,聚丙烯可以成核并且它们可含有一种或多种成核剂。在特别有用的实施方式中,成核剂被掺入到丙烯聚合物中。各种成核剂可被混合到本发明的膜制剂中,并且加入的成核剂的量应当是这样的量,其足以提供晶体结构期望的改进而对该膜期望的光学特性没有不利影响。一般期望的是,利用成核剂改进晶体结构并且提供大量显著更小的晶体或球粒以提高该膜的透明度(清晰度)。向膜制剂中加入的成核剂的量不应当对该膜的清晰度具有有害影响。混合到本发明膜制剂中的成核剂的量一般十分小并且在约500ppm以上、约750ppm以上或约850ppm以上。成核剂可以以高达约5000的量存在,或

者高达约 3000,或者高达约 1000。

[0025] 至今已经用于聚合物膜的成核剂包括矿物成核剂和有机成核剂。矿物成核剂的实例包括炭黑、硅石、高岭土和滑石。已经提出用于聚烯烃膜的有机成核剂之中包括脂肪族一元或二元酸或芳基烷基酸的盐,例如琥珀酸钠、戊二酸钠、己酸钠、4-甲基戊酸钠、苯乙酸铝和肉桂酸钠。芳香族和脂环族羧酸的碱金属和铝盐例如苯甲酸铝、苯甲酸钠或钾、 β -萘酚钠、苯甲酸锂和叔丁基苯甲酸铝也是有用的有机成核剂。Wijga 在美国专利号 3,207,735、3,207,736 和 3,207,738 以及 Wales 在美国专利号 3,207,737 和 3,207,739——全部在 1966 年 9 月 21 日取得专利权——提出脂肪族、脂环族和芳香族羧酸、二元羧酸和更高级多元羧酸、相应的酸酐和金属盐是聚烯烃有效的成核剂。它们进一步描述,苯甲酸类化合物尤其是苯甲酸钠是成核剂的最佳实施方式。

[0026] 在一种实施方式中,成核剂是山梨糖醇衍生物或有机磷酸盐。取代的山梨糖醇衍生物是有用的成核剂,例如双(亚苄基)和双(烷基亚苄基)山梨糖醇,其中烷基含有约 2 至约 18 个碳原子。更具体地,山梨糖醇衍生物例如 1,3,2,4-二亚苄基山梨糖醇和 1,3,2,4-二对甲基亚苄基山梨糖醇对聚丙烯来说是有效的成核剂。有用的成核剂可从许多来源商业上得到的。Millad 8C-41-10、Millad 3988 和 Millad 3905 是可从 Milliken Chemical Co. 得到的山梨糖醇成核剂。

[0027] 山梨糖醇和木糖醇的其它缩醛也是聚烯烃和其它热塑料的典型成核剂。二亚苄基山梨糖醇(DBS)是由 Hamada 等首先作为聚烯烃有效的成核剂和澄清剂公开在美国专利号 4,016,118 中。自从那时起,大量山梨糖醇和木糖醇的缩醛已经被公开。代表性的美国专利包括 Kawai 等关于二(烷基亚苄基)山梨糖醇的美国专利号 4,314,039;Mahaffey, Jr. 关于具有至少一个氯或溴取代基的山梨糖醇二缩醛的美国专利号 4,371,645;Kobayashi 等关于二(甲基或乙基取代的亚苄基)山梨糖醇的美国专利号 4,532,280;Rekers 关于包括形成碳环的取代基的双(3,4-烷基亚苄基)山梨糖醇。这些专利在此被并入作为参考。

[0028] 另一类成核剂由 Nakahara 等描述在美国专利号 4,463,113 中,其中环族双酚磷酸盐被作为聚烯烃树脂的成核剂和澄清剂公开。Kimura 等然后在美国专利号 5,342,868 中描述向环族有机磷酸酯的碱性多价金属盐中加入碱金属羧酸盐可进一步提高这类添加剂的澄清效果。基于该项技术的化合物以商标名称 NA-11 和 NA-21 销售。这些专利在此被并入作为参考。

[0029] 成核剂一般作为从树脂供应商得到的热塑性聚合物的部分引入到该膜的层中。在本发明的几种实施方式中,成核剂存在于该膜的一层中,所述膜可包括芯层或者表层中的一层,或者存在于该膜的两层或多层的任意组合中。

[0030] 防结块剂可在热塑性聚合物基质中包括按重量计约 3 至 80% 的无机矿物或有机化合物的浓缩物,诸如举例来说在聚烯烃基质中按重量计 5% 的无定形硅石。在另一实例中,防结块剂可在聚烯烃中包括约 2% 至 10% 的丙烯酸酯聚合物。这类防结块剂的实例是 Ampacet401960,其包括在丙烯均聚物中按重量计约 5% 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。在一种实施方式中,该表层可包含约 1 至约 10% 的防结块剂。在另一实施方式中,防结块剂可以按重量计以约 100 至 10,000、200 至 5,000 或 300 至 1,000ppm 存在于本发明聚合物膜的一层或多层中,基于所述层的重量。防结块剂以及润滑剂、加工助剂和抗静电剂由于表面特性提供了膜和派生的标签的性能上的改进。因此当存在于膜中时,这些添加剂一般存在于所

述表层之一或两者中。

[0031] 颜料可包括无机颜料,其包括二氧化钛、碳酸钙、滑石、氧化铁、炭黑或任何前述无机颜料的混合物;有机颜料;或任何前述颜料的混合物。颜料可在热塑性基质中包括按重量计约 20 至 80% 的无机颜料和 / 或有机颜料浓缩物。该颜料浓缩物可按重量计以约 0.5 至 20% 存在于本发明聚合物膜的一层或多层中,基于所述层的重量,以提供给膜色彩和 / 或使膜变得不透明。不透明膜将一般具有至少 70%、至少 75% 或至少 80% 的不透明度。该颜料浓缩物当存在于膜中时一般在芯层中。

[0032] 在本发明的一种实施方式中,印刷表层 (A) 基于重量包括 35-55% 的低粘度 Z-N LLDPE、20-40% 的茂金属 LLDPE、10-30% 的聚丙烯均聚物和 1-10% 的防结块浓缩物。

[0033] 在本发明膜的印刷表层 (A) 中的聚乙烯-聚丙烯掺合物提供这样的表面,所述表面对于派生的标签来说具有耐磨性并且能接纳多种印刷技术,包括 UV 固化的墨水、水基墨水、溶剂基墨水、热转移墨水和烫印。印刷墨水将粘附于印刷表层 (A) 的表面上,无需特别的涂敷以使得墨水粘附,尽管特别的涂敷可以被施用以进一步增加性能。

(B) 芯层

[0034] 芯层包括至少一种聚丙烯共聚物、至少一种聚丙烯均聚物以及至少一种聚乙烯,其通过齐格勒-纳塔或茂金属催化制备并且具有从 0.86 或 0.87 至 0.98g/cm³ 的密度。聚丙烯共聚物和均聚物可包括在印刷表层 (A) 部分如上述的聚丙烯。聚丙烯共聚物可包括按重量计含有 1-7% α -烯烃共聚单体的聚丙烯无规共聚物,所述 α -烯烃包含乙烯和 C₄-C₂₀ α -烯烃,其中该共聚物一般用 Z-N 催化剂制备。在本发明的另一种实施方式中,芯层包括聚丙烯无规共聚物和聚丙烯均聚物、或者成核的聚丙烯无规共聚物和聚丙烯均聚物,其中聚丙烯无规共聚物的共聚单体是乙烯。

[0035] 在芯层中所用的聚乙烯可包括这样的聚乙烯,其通过齐格勒-纳塔或茂金属催化而制备并且具有从 0.86 或 0.87 至 0.98g/cm³ 的密度。在另一种实施方式中,在芯层中所用的聚乙烯具有从约 0.87 至约 0.92 的密度。芯层的聚乙烯可包括 LLDPE、MDPE、高密度聚乙烯 (HDPE) 或任何前述聚乙烯的混合物。芯层可包括在印刷表层 (A) 部分上述的 LLDPE 或 MDPE。芯层可包括这样的 HDPE,其一般具有 0.94 以上至 0.98g/cm³ 的密度。该 HDPE 可包括聚乙烯均聚物、聚乙烯共聚物——其一般含有 5 摩尔百分数以下的 C₃-C₂₀ 共聚单体、或任何前述聚合物的混合物。该 HDPE 可用包括 Z-N 和茂金属催化剂在内的过渡金属催化剂制备。在本发明的实施方式中,芯层包括 LLDPE 或茂金属催化剂制备的 LLDPE。

[0036] 芯层可包括一种或多种热塑性聚合物和 / 或一种或多种添加剂,如上面印刷表层 (A) 部分所述。在本发明的实施方式中,芯层不含有不透明颜料,并且该膜是清晰的,具有小于 10%、小于 8% 或小于 6% 的不透明度。在本发明的另一实施方式中,芯层含有不透明颜料,并且该模式不透明的,具有至少 70%、至少 75% 或至少 80% 的不透明度。

[0037] 在本发明的一种实施方式中,芯层包括约 50% 至约 85% 的至少一种丙烯共聚物、约 5% 至约 25% 的至少一种丙烯均聚物和约 5% 至约 25% 的至少一种聚乙烯。

[0038] 在本发明的另一种实施方式中,芯层包括约 70% 至约 85% 的聚丙烯共聚物、约 5% 至约 25% 的聚丙烯均聚物和约 5% 至约 25% 的线型低密度聚乙烯。

[0039] 在仍是另一种实施方式中,芯层包括按重量计约 65-75% 的至少一种丙烯共聚

物、按重量计约 10-20% 的至少一种丙烯均聚物和按重量计约 10-20% 的至少一种聚乙烯。

[0040] 在本发明的另一种实施方式中, 芯层基于重量包括 50-90% 的聚丙烯共聚物、5-25% 的聚丙烯均聚物和 5-25% 的聚乙烯, 其通过齐格勒-纳塔或茂金属催化而制备并且具有从 0.86 或 0.87 至 0.98g/cm³ 的密度。

[0041] 芯层也包括按重量级高达约 15% 或甚至 20% 的一种或多种颜料。上述任一种颜料都可使用。

[0042] 在本发明膜的芯层 (B) 中的聚丙烯-聚乙烯掺合物允许膜具有标签加工所必需的硬度和拉伸强度, 同时通过赋予更整齐的切割和简化的冲膜操作提高了冲切以完善包括旋转冲模在内的冲膜切割。

[0043] 在本发明的另一种实施方式中, 芯层 (B) 可进一步包括再生膜, 其中本发明膜在一种实施方式中进一步包括接合层 (D), 如后面的具体实施方式中描述。再生膜可包括来自先前制备的发明膜的修边或废料, 其中修边或废料可以在与新的芯层树脂再生前重新研磨或重新粒化。再生膜可基于重量以 0.5-20%、1-10% 或 1-7% 用于芯中替换新掺合的树脂。因为再生膜一般主要构成芯树脂, 所以再生膜在芯层中的使用可有利于消除由于废料和修边的损失。再生膜可基于替换一种或多种芯层树脂而被使用, 所述芯层树脂包括至少一种丙烯共聚物、至少一种丙烯均聚物和至少一种聚乙烯, 其具有约 0.914 至 0.95g/cc 的密度。在本发明的一种实施方式中, 再生膜用于替换每一种芯聚合物。

(C) 粘合表层

[0044] 粘合表层包括接枝有不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的至少一种聚烯烃。聚烯烃可包括聚烯烃均聚物, 其由 C₂-C₂₀ 烯烃制备, 诸如举例来说聚乙烯、聚丙烯和聚异丁烯; 聚烯烃共聚物, 其由两种或多种 C₂-C₂₀ 烯烃制备, 诸如举例来说乙烯-丙烯共聚物; 或者任何前述聚合物的混合物。不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物可以是含有至少一个碳碳双键和羧酸基团的任何有机化合物或其衍生物, 其包括酯和酸酐。不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物可包括例如马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、丙烯酸甲酯或马来酸酐。聚烯烃可以通过自由基反应、在约 180°C 的高温下的热反应或者通过在美国专利号 6300419 中所述的挤压反应器与不饱和羧酸或其衍生物接枝。在接枝的聚烯烃中羧酸或酸衍生物的含量可以为按重量计 0.1-10%。在本发明的实施方式中, 粘合表层包括马来酸酐接枝的聚丙烯。接枝聚烯烃可从包括 Equistar 和 DuPont 在内的几个供应商得到。有用的接枝聚烯烃的具体实例包括来自 Mitsui 的 Admer QF551A (熔体流动速度 5.0)、来自 Equistar 的 Plexar PX6006 (熔体流动速度 4.0) 和来自 DuPont 的 Bynel 50E561 (熔体流动速度 4)。

[0045] 粘合表层还可包括一种或多种额外的热塑性聚合物和 / 或一种或多种添加剂, 如上面印刷表层 (A) 部分所述。在一种实施方式中, 除了接枝聚烯烃外, 粘合表层包括至少一种丙烯均聚物。上述用于印刷表层的任何丙烯均聚物都可被用于粘合表层中。在一种实施方式中, 粘合表层可含有按重量计约 10 至约 90% 的上述接枝聚烯烃以及按重量计 10 至 90% 的至少一种丙烯均聚物。

[0046] 在本发明的实施方式中, 粘合表层包括上述防结块浓缩物。

[0047] 在本发明的实施方式中, 粘合表层包括, 基于重量, 10-80% 的接枝有不饱和羧酸或不饱和羧酸衍生物的聚烯烃, 15 至 85% 的丙烯均聚物和 1-10% 的防结块浓缩物。

[0048] 粘合表层的接枝聚烯烃通过在冲切终止时允许沿剥离衬垫整齐的断开而提高了冲切,所述剥离衬垫在本说明书的后面被描述。粘合表层的接枝聚烯烃还提供粘合剂粘附或锚定的表面,而不需要允许粘合剂粘附的特定涂层,尽管特定涂层可以应用以进一步提高性能。粘合剂在粘合表层上的锚定是充分的,以致于派生的标签的复位是可能的,因为粘合剂转移是最低的。

(D) 接合层

[0049] 在本发明的实施方式中,当本发明膜的芯层(B)进一步包括再生膜时,本发明膜进一步包括接合层(D),所述接合层(D)包括至少一种聚丙烯共聚物、至少一种聚丙烯均聚物,和至少一种聚乙烯,其通过齐格勒-纳塔或茂金属催化而制备,具有从 0.86 至 0.98g/cm³ 的密度。在一种实施方式中,除了接合层不包括再生膜外,接合层具有与上述芯层一样的常规组成。接合层也提供硬度、拉伸强度和冲切性能。

膜构建和加工

[0050] 本发明多层聚合物膜的层可以通过包括从线型或环型冲模中挤出层的步骤,通过从线型或环型冲模中共挤出两层或多层,通过两个或多个预制的层的层压,或者前述步骤的任意组合而制备。在本发明的实施方式中,该膜通过从线型冲模中共挤出而制备。

[0051] 在一种实施方式中,聚合物膜可以随后通过在纵向(在膜制造期间膜前进的方向)和横向(与纵向正交或垂直的方向)上将其双轴拉伸或者在纵向上将其单轴拉伸而定向。在本发明的实施方式中,该膜通过将其拉伸约 2 至 9 倍、3 至 9 倍或者 4 至 6 倍只在纵向上定向。定向的膜也可以被热固化或退火以提供给膜二维稳定性以防止或最小化收缩或扭曲。可用于制造膜的共挤出、定向和退火步骤被描述在美国专利 7,217,463 中。该膜也可以在印刷表层(A)的表面或者印刷表层(A)和粘合表层(C)的表面上进行处理以进一步提高墨水或粘合剂与表层的粘合。表面处理可包括电晕放电处理、火焰处理、等离子体处理、用墨水或粘合剂接受材料例如丙烯酸涂层涂布,或者任何前述处理的组合。在本发明的实施方式中,该膜在一个表层或两个表层上进行电晕处理,或者该膜在一个表层或两个表层上进行火焰处理。

[0052] 只在纵向上使膜定向一般增加纵向上的拉伸模量或硬度。这种增加的纵向硬度提供给从该膜制备的标签在标记物品中适当的可分配性和良好的印刷配准。这种只在纵向上定向的膜一般在横向(TD)上相比纵向(MD)具有明显较低的拉伸模量或硬度,其提供给派生标签与要标记的物品表面具有好的一致性。在本发明的实施方式中,TD与MD拉伸模量比小于 0.75、0.65 或 0.6。

[0053] 制造——其可包括例如共挤出或共挤出和定向——后,该膜可具有范围在 0.5 至 10 密耳(12.7-254 微米)、1-7 密耳(25.4-177.8 微米)或 1.5-4 密耳(38.1-101.6 微米)的总厚度。芯层(B)或者组合的芯层(B)和接合层(D)一般比表层(A)和(C)显著更厚。在本发明的实施方式中,表层是薄的,以允许该膜具有一致性和清晰度。表层可以是膜厚度的 1-20%、2-15%、2-8%。芯层或者组合的芯层和接合层可以占该膜厚度的 60-98%、70-96%或 84-96%。该接合层可以是芯层厚度的 0.1-0.5 倍。

[0054] 图 1 和图 2 图解了本发明的聚合物膜,其中薄的表层(A)和(C)分别位于厚的芯

层 (B) 或者组合的接合层 (D) 和芯层 (B) 之上和之下。

膜实施例

[0055] 下面非限定性的实施例进一步描述并阐明了本发明的一些实施方式。

实施例 1 :

[0056] 2.5 密耳 (63.5 微米) 膜通过共挤出、纵向定向和提供二维稳定性的退火而制备。印刷表层 (A) 占膜厚的 4%, 并且基于重量包括 47% 的 Z-N LLDPE Dowlex 2517、28% 的茂金属 LLDPE EXACT 4049、21% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

[0057] 芯层 (B) 占膜厚的 92%, 并且基于重量包括 70% 的成核聚丙烯无规共聚物 P5M2K-070X、15% 的茂金属 LLDPE EXACT 4049 和 15% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X。

[0058] 粘合表层 (C) 占膜厚的 4%, 并且基于重量包括 97% 的马来酸酐接枝的聚丙烯 Plexar PX6006 和 3% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

实施例 2 :

[0059] 2.5 密耳 (63.5 微米) 膜通过共挤出、纵向定向和提供二维稳定性的退火而制备。印刷表层 (A) 占膜厚的 4%, 并且基于重量包括 46% 的 Huntsman L2101、28% 的茂金属 LLDPE AFFINITY 8200G、21% 的成核聚丙烯均聚物 DowH7010-12NA 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

[0060] 芯层 (B) 占膜厚的 92%, 并且基于重量包括 68% 的成核聚丙烯无规共聚物 P5M2K-070X、14.5% 的茂金属 AFFINITY 8200G、14.5% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X 和 3% 的颜料浓缩物。

[0061] 粘合表层 (C) 占膜厚的 4%, 并且基于重量包括 97% 的马来酸酐接枝的聚丙烯 Plexar PX6006 和 3% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

[0062] 该膜是不透明的, 具有至少 70% 的不透明度。

实施例 3 :

[0063] 2.5 密耳 (63.5 微米) 膜通过共挤出、纵向定向和提供二维稳定性的退火而制备。印刷表层 (A) 占膜厚的 4%, 并且基于重量包括 47% 的 Dowlex 2517、27% 的 EXACT 4049、21% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

[0064] 接合层 (D) 占膜厚的 22%, 并且基于重量包括 70% 的成核聚丙烯无规共聚物 P5M2K-070X、15% 的茂金属 LLDPE EXACT 4049 和 15% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X。

[0065] 芯层 (B) 占膜厚的 70%, 并且基于重量包括 62% 的成核聚丙烯无规共聚物 P5M2K-070X、13% 的茂金属 LLDPE EXACT 4049、13% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X 和 12% 的再生膜。

[0066] 粘合表层 (C) 占膜厚的 4%, 并且基于重量包括 97% 的马来酸酐接枝的聚丙烯 Admer QF551A 和 3% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

实施例 4：

[0067] 2.5 密耳 (63.5 微米) 膜通过共挤出、纵向定向和提供二维稳定性的退火而制备。印刷表层 (A) 占膜厚的 4%，并且基于重量包括 46% 的 Dowlex2517、28% 的茂金属 LLDPE EXACT 4049、21% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

[0068] 接合层 (D) 占膜厚的 22%，并且基于重量包括 70% 的成核聚丙烯无规共聚物 P5M2K-070X、15% 的茂金属 LLDPE EXACT 4049 和 15% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X。

[0069] 芯层 (B) 占膜厚的 70%，并且基于重量包括 64% 的成核聚丙烯无规共聚物 P5M2K-070X、14% 的茂金属 LLDPE EXACT 4049、14% 的成核聚丙烯均聚物 P4G4K-173X、5% 的再生膜和 3% 的颜料浓缩物。

[0070] 粘合表层 (C) 占膜厚的 4%，并且基于重量包括 97% 的马来酸酐接枝的聚丙烯 Admer QF551A 和 3% 的防粘结浓缩物 Ampacet401960。该膜是不透明的，具有至少 70% 的不透明度。

实施例 5：

[0071] 2.5 密耳 (63.5 微米) 膜通过共挤出、纵向定向和提供二维稳定性的退火以及印刷表层的电晕放电处理而制备。

[0072] 印刷表层 (A) 占膜厚的 4.5%，并且基于重量包括 47% 的 LLDPE Dow Dowlex 2517、27% 的聚乙烯塑性体 ExxonMobil EXACT4049、21% 的成核聚丙烯均聚物 Huntsman P4G4K-173X 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

[0073] 接合层 (D) 占膜厚的 21%，并且基于重量包括 70% 的成核聚丙烯无规共聚物 Huntsman P5M4K-072X、15% 的聚乙烯塑性体 ExxonMobil EXACT 4049 和 15% 的成核聚丙烯均聚物 HuntsmanP4G4K-173X。

[0074] 芯层 (B) 占膜厚的 70%，并且基于重量包括 59.5% 的成核聚丙烯无规共聚物 Huntsman P5M4K-072X、12.75% 的聚乙烯塑性体 ExxonMobil EXACT 4049、12.75% 的成核聚丙烯均聚物 HuntsmanP4G4K-173X 和 15% 的再生膜。

[0075] 粘合表层 (C) 占膜厚的 4.5%，并且基于重量包括 15% 的马来酸酐接枝的聚丙烯均聚物 Chemtura Polybond 3150、80% 的成核聚丙烯均聚物 Huntsman P4G4K-173X 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet401960。

实施例 6：

[0076] 2.5 密耳 (63.5 微米) 膜通过共挤出、纵向定向和提供二维稳定性的退火以及印刷表层的电晕放电处理而制备。

[0077] 印刷表层 (A) 占膜厚的 17%，并且基于重量包括 47% 的 LLDPE Dow Dowlex 2517、27% 的聚乙烯塑性体 ExxonMobil EXACT4049、21% 的成核聚丙烯均聚物 Huntsman P4G4K-173X 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet 401960。

[0078] 接合层 (D) 占膜厚的 15.8%，并且基于重量包括 56% 的聚丙烯无规共聚物 Huntsman 43S2A——其具有 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和 1.9g/10 分钟的熔体流动速度、15% 的聚乙烯塑性体 ExxonMobil EXACT 4049、18% 的颜料浓缩物 Colortech 11609-31——其是在聚

丙烯载体中按重量计 70% 的二氧化钛、和 11% 的成核聚丙烯均聚物 HuntsmanP4G4K-173X。

[0079] 芯层 (B) 占膜厚的 50.2%，并且基于重量包括 50.4% 的聚丙烯无规共聚物 Huntsman 43S2A、13.5% 的聚乙烯塑性体 ExxonMobileEXACT 4049、9.9% 的成核聚丙烯均聚物 Huntsman P4G4K-173X、16.2% 的颜料浓缩物 Colortech 11609-31 和 10% 的再生膜。

[0080] 粘合表层 (C) 占膜厚的 17%，并且基于重量包括 15% 的马来酸酐接枝的聚丙烯均聚物 Chemtura Polybond 3150、80% 的成核聚丙烯均聚物 Huntsman P4G4K-173X 和 5% 的防粘结浓缩物 Ampacet401960。

[0081] 该膜是不透明的，具有至少 70% 的不透明度。

(E) 粘合层

[0082] 本发明也涉及含有粘合剂的标签材料，其包括本发明的膜——其包括层 (A)、(B) 和 (C)；或者 (A)、(D)、(B) 和 (C) 以及粘合层 (E)，所述粘合层 (E) 具有上表面和下表面，其中粘合层的上表面粘附地结合于该膜的粘合表层 (C) 的下表面。

[0083] 粘合层可直接涂布在粘合表层的下表面上，或者粘合剂可从衬垫中转移，其中膜与该衬垫结合。典型地，粘合层具有范围在约 0.1 至约 2 密耳 (2.5 至 50 微米) 的厚度。适于使用的粘合剂是在本领域通常可得到的那些。一般地，这些粘合剂包括压敏粘合剂、热激活粘合剂、热熔粘合剂等。压敏粘合剂是特别有用的。这些包括丙烯酸粘合剂以及其它弹性体例如天然橡胶或合成橡胶，其包含苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、异戊二烯和异丁烯的聚合物或共聚物。压敏粘合剂包括丙烯酸基、硅树脂基和橡胶基压敏粘合剂。压敏粘合剂在本领域是熟知的，并且任何已知的粘合剂可以与本发明的面料一起使用。在一种实施方式中，压敏粘合剂基于丙烯酸酯的共聚物，诸如举例来说 2-乙基己基丙烯酸酯与极性共聚单体例如丙烯酸。

(F) 剥离衬垫

[0084] 在本发明的一些实施方式中，含有粘合剂的标签材料包括本发明膜——其包括层 (A)、(B) 和 (C)；或者 (A)、(D)、(B) 和 (C)、粘合层 (E) 以及剥离衬垫 (F)，其中剥离衬垫可剥离地结合于粘合层 (E) 的下表面。剥离衬垫可包括单层或多层膜，其中衬垫的膜可包括纸膜、聚合物膜例如举例来说聚烯烃膜、或任何前述膜的混合物。剥离衬垫通常包括剥离衬垫膜上的剥离涂层例如举例来说有机硅氧烷聚合物，其也被称为硅树脂，所以剥离衬垫可随后在标记过程期间从粘合层上去除。在本发明的实施方式中剥离衬垫结合于粘合层以随后将粘合剂转移至粘合表层的下表面。当本文所述的本发明的多层膜与含有粘合剂的衬垫组合时，粘合层被结合于多层膜的下表面。随后，当衬垫或载体被去除以使粘合剂暴露时，粘合剂与粘合表层永久地保持结合。

[0085] 本发明还涉及粘合标签，其是从上述含有粘合剂的标签材料中冲切的，所述含有粘合剂的标签材料包括本发明膜——其包括层 (A)、(B) 和 (C)；或者 (A)、(D)、(B) 和 (C)、粘合层 (E) 以及剥离衬垫 (F)。

含有粘合剂的标签材料构建和加工

[0086] 本发明的聚合物膜包括多层膜，其可与压敏粘合剂一起被用于给物品作标记。该

物品可以是任何成形的容器,包括瓶、壶、罐或桶。该物品可以由纸、纸板、玻璃、金属、塑料或其混合物制成。该物品可以是任何成形的容器,其用于包装消费品或工业品。聚合物膜一般被转化成含有粘合剂的标签材料,然后转化成用于给物品作标记的粘合标签。

[0087] 聚合物膜可通过首先将该膜切成适合于给物品作标记的宽度而转化成含有粘合剂的标签材料。切成的膜然后与压敏粘合剂和剥离衬垫组合以制成如图 3 所示的含有粘合剂的标签材料。粘合层 (E) 可以首先与剥离衬垫 (F) 结合,首先与切成的聚合物膜——其包括层 (A)、(B) 和 (C);或者 (A)、(D)、(B) 和 (C)——组合,或者同时与衬垫和膜结合。含有粘合剂的标签材料典型地如下转化成粘合标签:采用任何印刷手段诸如举例来说用合适的印刷墨——包括水基墨、溶剂基墨和 UV 活化的墨——通过平板印刷术(胶印)印刷所述标签材料。可选地,切成的膜可以在与粘合剂和剥离衬垫组合前印刷。印刷后,保护性清漆可以被施用到该膜或标签材料的印刷表面上,其也增加清晰度。印刷的标签材料然后可以被冲切成一系列单个粘合标签,其可以用于在标记操作中给商业物品作标记。在作标记操作中,一系列冲切标签可以从与冲切标签相连的聚合物膜基质和下面的剥离衬垫上一个一个地剥离掉。

[0088] 在具体实施方式中所涉及的每个文件在此被并入作为参考。本申请中在具体实施方式和所附的权利要求中使用的所有数量都应当理解为被词“约”所修饰,除了实施例和另外明确指明的地方之外。在具体实施方式和所附的权利要求中的所有范围和比值界限都是可组合的。

[0089] 尽管本发明已经在具体实施方式和所附的权利要求中被介绍,但是应当理解在阅读本申请后,本发明的各种修饰对于本领域技术人员来说将变得明显。因此,落入所附权利要求和 / 或具体实施方式的范围内的这些各种修饰都应当认为是本发明的部分。

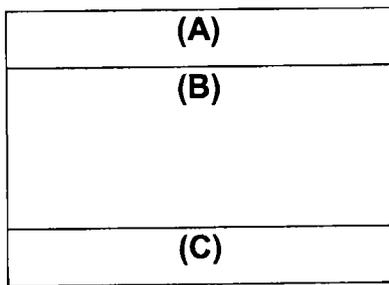


图 1

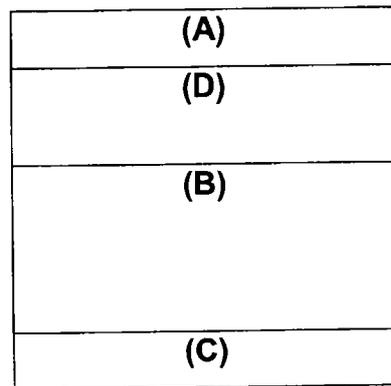


图 2

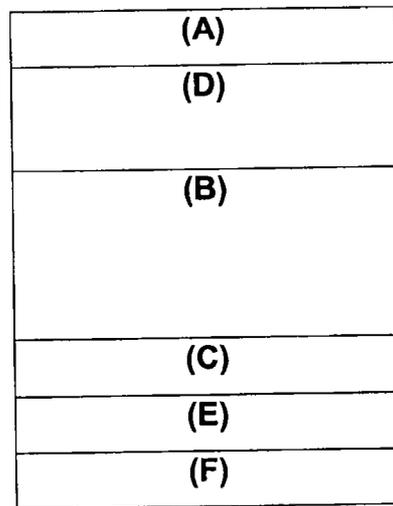


图 3