



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107148349 A

(43)申请公布日 2017.09.08

(21)申请号 201580059876.6

C·E·鲁伊斯

(22)申请日 2015.09.21

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

(30)优先权数据

代理人 吴培善 王国祥

62/055023 2014.09.25 US

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

B32B 27/02(2006.01)

2017.05.03

B32B 27/08(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

B32B 27/12(2006.01)

PCT/US2015/051135 2015.09.21

B32B 27/32(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/048857 EN 2016.03.31

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 A·C·常 J·A·德古鲁特

K·R·布朗 A·斯托维克

G·J·克拉森 B·博纳乌格里亚

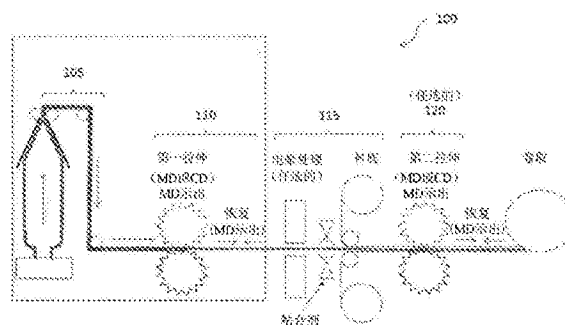
权利要求书2页 说明书25页 附图2页

(54)发明名称

基于聚烯烃的弹性膜结构、层压体和方法

(57)摘要

一种经拉伸改性的弹性体多层膜,其包含:包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层,其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I_2)为0.5g/10min到5g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc,以及独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层,其中所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I_2)为0.5g/10min到25g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc,其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。



1. 一种经拉伸改性的弹性体多层膜,其包含:

包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层,其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.% 乙烯,熔融指数 (I_2) 为0.5g/10min到5g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;以及

独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层,其中所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.% 乙烯,熔融指数 (I_2) 为0.5g/10min到25g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;

其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。

2. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物不同于所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。

3. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜在所述至少一个外层中和任选地在所述芯层中进一步包含增滑剂。

4. 根据权利要求1所述的膜,其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔融指数不同于所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔融指数。

5. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜相较于未经拉伸改性的相同膜呈现永久变形降低。

6. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜呈现比未经拉伸改性的相同膜的第一循环回缩力大至少25%的第一循环回缩力。

7. 根据权利要求1所述的膜,其中所述膜为吹塑膜或流延膜。

8. 一种层压体,其包含根据前述权利要求中任一权利要求所述的经拉伸改性的弹性体多层膜。

9. 根据权利要求8所述的层压体,其进一步包含层压到所述膜的侧面的至少一个衬底。

10. 一种用于制造经拉伸改性的弹性体多层膜的方法,所述方法包含:

提供多层膜,所述多层膜包含:

包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层,其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.% 乙烯,熔融指数 (I_2) 为0.5g/10min到5g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;以及

独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层,其中所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.% 乙烯,熔融指数 (I_2) 为0.5g/10min到25g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;

其中所述第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度;

以至少1.9的拉伸比在至少一个方向上执行所述膜的第一拉伸以形成经拉伸改性的多层膜;以及

在所述至少一个方向上大体上松弛所述经拉伸改性的多层膜。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述方法进一步包含将所述经拉伸改性的多层膜层压到至少一个衬底以形成层压体。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述衬底为非编织物。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中所述衬底为弹性非编织物。
14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述弹性非编织物具有波纹形状。
15. 根据权利要求11所述的方法,其中所述层压体在至少一个方向上进行第二拉伸到其第二拉伸前长度的3.6或更小的拉伸比。
16. 根据权利要求11所述的方法,其中所述层压体不进行第二拉伸。

基于聚烯烃的弹性膜结构、层压体和其方法

技术领域

[0001] 本发明的实施例一般涉及基于聚烯烃的弹性膜结构、层压体和制造的方法,并且更具体来说涉及基于聚烯烃的弹性膜结构、层压体和制造此类物品的方法供用于卫生和医疗产品中。

背景技术

[0002] 包括膜如弹性膜的可延伸层压体材料常用于多种应用。一次性卫生产品,尤其是消费者相关产品,通常具有对其用途、功能或诉求不可或缺的一种或多种弹性元件。高度弹性元件对某些消费者相关的产品如尿布、训练裤和成人失禁产品在腰部、耳柄、侧板和套箍区域中的合身度可是重要的。然而,弹性膜也不是没有其缺点。膜可由于在卷材上的膜的粘性(这可造成粘连,即,其中膜粘到自身,或造成机械加工性问题,其中膜粘到设备部件),而难以操控。

[0003] 已经采取各种方法以提供高度弹性元件。举例来说,弹性膜或非编织网已由弹性材料如苯乙烯类嵌段共聚物(SBC)调配。SBC可呈现优异物理性质,如弹性和可挠性;然而,完全由SBC制成的弹性膜或非编织网可为成本高的。此外,某些苯乙烯类嵌段共聚物可由于差热稳定性而具有受限的工艺窗口。举例来说,苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)和苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)可进行热降解并从而遭受降低的可加工性、机械加工性和降低的机械性能。具有氢化中间嵌段的SBC如苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(SEBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯(SEPS)和其它SBC可呈现较大热稳定性但在其制造过程中遭受由于较大能量密度、较高CO₂输出以及其它环境和经济缺点。尽管比一些SBC更热稳定并且更环境和经济地有利,但聚烯烃弹性体可呈现低于期望的物理性质。

[0004] 用于提供高度弹性元件的其它方法涉及将弹性体膜层压到非编织衬底以形成层压体,并且然后拉伸层压体以激活非编织物并赋予必需的弹性。另外其它方法涉及将低结晶度弹性芯材料与在皮层中的较小弹性、较小粘性或较高结晶度材料共挤出以降低粘连并改善膜的机械加工性和操控。此类膜可经拉伸以赋予期望弹性,如公开于U.S. 7,498,282中。

[0005] 因此,本文公开基于聚烯烃的弹性膜结构、层压体和制造此类物品的方法的替代方法。

发明内容

[0006] 公开于本文实施例中的为经拉伸改性的弹性体多层膜。膜包含:包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层,其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到5g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc,以及独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层,其中第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到25g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc,其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于

第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。在本文实施例另外公开的为包含如本文所公开的经拉伸改性的弹性体多层膜的层压体。

[0007] 在本文实施例中进一步公开的为用于制造经拉伸改性的弹性体多层膜的方法。方法包含：提供多层膜，所述多层膜包含包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层，其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯，熔融指数(I₂)为0.5g/10min到5g/10min，并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc，以及独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层，其中第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯，熔融指数(I₂)为0.5g/10min到25g/10min，并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc，其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于所述第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度，以至少1.9的拉伸比在至少一个方向上执行膜的第一拉伸以形成经拉伸改性的多层膜；以及在至少一个方向上大体上松弛经拉伸改性的多层膜。

[0008] 实施例的附加特征和优点将在下文的详细描述中进行阐述，并且将部分地由本领域的技术人员从所述描述而容易地清楚或通过实践本文所描述的实施例(包含下文的详细描述、权利要求书以及附图)而认识到。

[0009] 应理解，前述和以下描述都描述各种实施例，并且打算提供用于理解所要求的主题的性质和特性的概述或构架。包括附图以提供对各种实施例的进一步理解，并且所述附图被并入本说明书中并且构成本说明书的一部分。附图说明本文所描述的各种实施例，并且与描述一起用以解释所要求的主题的原理和操作。

附图说明

[0010] 图1示意性地描绘了串联吹塑膜方法其可用于制备根据本文中示出且描述的一个或多个实施例的经拉伸-改性的多层膜；以及

[0011] 图2示意性地描绘了串联流延挤出膜方法，其可用于制备根据本文中示出且描述的一个或多个实施例的经拉伸-改性的多层膜。

具体实施方式

[0012] 现将详细参考经拉伸改性的弹性体多层膜、层压体和其方法的实施例，所述实施例的实例在附图中描述并示出。经拉伸改性的弹性体多层膜可用于生产用于吸收性卫生产品(例如尿布产品、训练裤和成人失禁产品)的部件，如例如背板、腰带、套箍、侧板和尿布耳柄。然而，应注意，此仅为本文公开的实施例的例示性实施。实施例适用于容易发生如上文所论述问题的类似问题的其它技术。举例来说，经拉伸改性的弹性体多层膜可用于产品袋、一次性佩戴、布状擦拭物、面罩、手术服装、非织物、绷带和伤口敷料，这些明确在本发明的实施例的范围内。

[0013] 如本文所用，“经拉伸改性的”是指在膜形成之后和随后处理步骤如与衬底或另一种膜层压或粘结之前，膜在至少一个方向上进行至少第一拉伸。在一些实施例中，膜可在至少一个方向上进行至少第一拉伸到至少1.9的拉伸比以形成经拉伸改性的膜。在其它实施例中，膜可在至少一个方向上进行至少第一拉伸到至少3.6的拉伸比以形成经拉伸改性的膜。在另外的实施例中，膜可在至少一个方向上进行至少第一拉伸到至少4.5的拉伸比以形成经拉伸改性的膜。在甚至另外的实施例中，膜可在至少一个方向上进行至少第一拉伸到

至少5.7的拉伸比以形成经拉伸改性的膜。在甚至另外的实施例中,膜可在至少一个方向上进行至少第一拉伸到至少6.5的拉伸比以形成经拉伸改性的膜。

[0014] 拉伸比可如美国专利第4,116,892号('892专利)中所述测定,并且通过在'892专利的图3中提供的以下等式计算:

$$[0015] \quad \text{拉伸比} \left(\frac{1}{w} \right) = \int_0^{\pi} \frac{1}{\pi} \sqrt{1 + a^2 \cos^2 x} dx,$$

[0016] 其中 l = 正弦波的长度(如'892专利的图3中示出), $a = \pi d/w$, d = 凹槽深度,并且 w = 盘之间的距离(如'892专利的图3中示出)。实际拉伸速率(ADR)通过以下等式计算:

$$[0017] \quad ADR = \frac{(\text{拉伸比}-1) V}{4 \frac{d}{w} \sqrt{\frac{R-l}{d-l}}},$$

[0018] 其中 d = 凹槽深度, w = 盘之间的距离(如'892专利的图3中示出), l = 正弦波的长度(如'892专利的图3中示出), V 为膜进入辊的夹持点的速度;以及 R 为辊的半径。

[0019] 经拉伸改性的弹性体多层膜包含:包含乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层和至少一个外层。芯层可邻近于至少一个外层定位,或可替代地,在芯层和至少一个外层之间可存在至少一个介入层(例如内层)。在一些实施例中,膜包含芯层和两个外层,其中芯层定位于两个外层之间。在其它实施例中,内层可定位于芯层和两个外层中的一个或两个之间。在另外的实施例中,膜包含定位于两个外层之间的芯层以及定位于芯层和两个外层中的一个或两个之间的两个或更多个内层。每个内层可与存在于膜中的其它内层相同或不同。应理解,根据本文中的教导内容经拉伸改性的弹性体多层膜可包含芯层、外层和内层的其它组合。

[0020] 在本文实施例中,至少一个外层与芯层的厚度比率可借助百分比获得。举例来说,在一些实施例中,芯层占总体膜厚度的至少约50%、60%、70%、80%、90%或95%。在其它实施例中,芯层占总体膜厚度的约50%到约95%。在其它实施例中,芯层占总体膜厚度的约60%到约90%。在另外的实施例中,芯层占总体膜厚度的约70%到约90%。在一些实施例中,至少一个外层独立地占总体膜厚度的约2%到约30%、约5%到约30%或约5%到约20%。在其中存在两个或更多个外层的本文实施例中,每个外层可具有相同厚度,或可替代地,可具有不等厚度。在本文实施例中,可存在内层。内层定位于芯层和至少一个外层之间。在一些实施例中,内层可独立地占总体膜厚度的约2%到约20%、约2%到约15%或约2%到约10%。在其中存在两个或更多个内层的本文实施例中,每个内层可具有相同厚度,或可替代地,可具有不等厚度。

[0021] 芯层

[0022] 芯层包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。术语“乙烯- α -烯烃嵌段共聚物”或“OBC”意指乙烯/ α -烯烃多嵌段共聚物并且包括呈聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体,并且特征在于两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段在化学或物理性质方面不同。术语“互聚物”和“共聚物”在本文中可互换使用。当在共聚物中提及“乙烯”或“共聚单体”的量时,应理解此意指其聚合单元。用于本文所述的实施例中的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可由下式表示:

$$[0023] \quad (AB)_n$$

[0024] 其中: n 至少为1,并且,在一些实施例中,为大于1的整数,如2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100或更高;“A”表示硬嵌段或链段;并且“B”表示软嵌段或链段。在

一些实施例中,A与B以与大体上支化或大体上星形方式相反的大体上线性方式连接。在其它实施例中,A嵌段和B嵌段沿聚合物链随机分布。换句话说,嵌段共聚物通常并不具有如下结构。

[0025] AAA-AA-BBB-BB

[0026] 在又其它实施例中,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物通常不具有第三类型的嵌段,其包含(一种或多种)不同共聚单体。在又其它实施例中,嵌段A和嵌段B中的每个具有大体上随机分布在嵌段内的单体或共聚单体。换句话说,嵌段A和嵌段B都不包含组成相异的两个或更多个子链段(或子嵌段),如端部链段,其具有与嵌段的其余部分大体上不同的组成。

[0027] 在本文实施例中,乙烯可占全部乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的大部分摩尔分数,即,乙烯占全部聚合物的至少50mol. %。在一些实施例中,乙烯占至少60mol. %、至少70mol. %或至少80mol. %。全部聚合物的其余大部分包含至少一种其它共聚单体,其为具有3或更多个碳原子的 α -烯烃。在一些实施例中,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可包含50mol. %到90mol. %、60mol. %到85mol. %或65mol. %到80mol. %的乙烯。可使用任何合适的技术量测共聚单体含量,如基于核磁共振(“NMR”)光谱分析的技术以及例如,通过如美国专利7,498,282(以引用的方式并入本文中)中所述的 ^{13}C NMR分析。

[0028] 本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包括各种量的“硬”链段和“软”链段。“硬”链段为其中以聚合物的重量计,乙烯以大于95wt. %或大于98wt. %、最多100wt. %的量存在的聚合单元的嵌段。换句话说,以聚合物的重量计,在硬链段中的共聚单体含量(除乙烯以外的单体的含量)小于5wt. %或小于2wt. %,并且可低至零。在一些实施例中,硬链段包括衍生自乙烯的所有或大体上所有单元。“软”链段为其中以聚合物的重量计,共聚单体含量(除乙烯以外的单体的含量)大于5wt. %或大于8wt. %、大于10wt. %或大于15wt. %的聚合单元的嵌段。在一些实施例中,在软链段中的共聚单体含量可大于20wt. %、大于25wt. %、大于30wt. %、大于35wt. %、大于40wt. %、大于45wt. %、大于50wt. %或大于60wt. %并且可为最多100wt. %。

[0029] 软链段可存在于本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物中,其量为乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的总重量的1wt. %到99wt. %,或乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的总重量的5wt. %到95wt. %、10wt. %到90wt. %、15wt. %到85wt. %、20wt. %到80wt. %、25wt. %到75wt. %、30wt. %到70wt. %、35wt. %到65wt. %、40wt. %到60wt. %或45wt. %到55wt. %。相反地,硬链段可以类似范围存在。软链段重量百分比和硬链段重量百分比可基于从DSC或NMR获得的数据计算。此类方法和计算公开于例如以Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt等人的名义提交于2006年3月15日并颁予陶氏全球技术公司(Dow Global Technologies Inc.)的题为《乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物(Ethylene/ α -Olefin Block Inter-polymers)》的美国专利第7,608,668号中,所述专利的公开内容以全文引用的方式并入本文中。具体来说,硬链段和软链段重量百分比和共聚单体含量可如US 7,608,668的第57栏到第63栏中所述测定。

[0030] 本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含可以线性方式而不是侧接或接枝方式接合的两个或更多个化学相异的区或链段(被称作“嵌段”),即包含相对于聚合烯系官能度端端接合的化学上分化的单元的聚合物。在一个实施例中,嵌段在并入的共聚单体的量或类型、密度、结晶度、可归因于此类组合物的聚合物的微晶尺寸、立体异构性(全同立构或间

同立构)的类型或程度、区域规整性或区域不规整性、支化量(包括长链支化或超支化)、均匀性或任何其它化学或物理性质方面不同。相较于现有技术的嵌段互聚物,包括通过依序单体加成、立体易变催化剂或阴离子聚合技术生产的互聚物,乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的特征可在于聚合物多分散性(PDI或 M_w/M_n 或MWD)、嵌段长度分布和/或嵌段数量分布的独特分布在实施例,这是由于梭移剂与用于其制备的多个催化剂组合的影响。

[0031] 在一些实施例中,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物以连续法生产并且多分散指数PDI为1.7到3.5、1.8到3.18到2.5或1.8到2.2。当以分批或半分批方法生产时,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的PDI为1.0到3.5、1.3到3.14到2.5、或1.4到2。此外,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物具有拟合舒尔茨-弗洛里分布(Schultz-Flory distribution)而非泊松分布(Poisson distribution)的PDI。在本文实施例中,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可具有多分散嵌段分布以及嵌段尺寸的多分散分布两者。这使得形成具有改进和可区分的物理特性的聚合物产物。多分散嵌段分布的理论益处先前已建模并在Potemkin,《物理评论E(Physical Review E)》(1998) 57 (6),第6902-6912页和Dobrynin,《化学物理杂志(J.Chem.Phys.)》(1997) 107 (21),第9234-9238页中论述。

[0032] 在一些实施例中,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物具有最概然分布的嵌段长度。在一些实施例中,本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物被定义为具有:

[0033] (A) 1.7到3.5的 M_w/M_n 、至少一个以摄氏度为单位的熔点 T_m 和以克/立方厘米为单位的密度 d ,其中 T_m 和 d 的数值对应于以下关系式:

[0034] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$, 和/或

[0035] (B) 1.7到3.5的 M_w/M_n , 并且特征在于以J/g为单位的熔化热 ΔH 和定义为最高DSC峰与最高结晶分析分馏("CRYSTAF")峰之间的温差的以摄氏度为单位的差量 ΔT , 其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系式:

[0036] 对于 ΔH 大于零且最多130J/g, $\Delta T > -0.1299 \Delta H + 62.81$, 和

[0037] 对于 ΔH 大于130J/g, $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$;

[0038] 其中使用至少5%的累积聚合物测定CRYSTAF峰, 并且如果小于5%的聚合物具有可鉴别的CRYSTAF峰, 那么CRYSTAF温度是30 $^\circ\text{C}$; 和/或

[0039] (C) 在300%应变和1次循环下用第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的压缩模制膜测量的以百分比为单位的弹性恢复 R_e , 并且具有以克/立方厘米为单位的密度 d , 其中当第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物大体上不含交联相时, 数值 R_e 和 d 满足以下关系式:

[0040] $R_e > 1481 - 1629(d)$; 和/或

[0041] (D) 具有当使用TREF分馏时在40 $^\circ\text{C}$ 与130 $^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征级分具有大于或等于量 $(-0.2013)T + 20.07$, 或大于或等于量 $(-0.2013)T + 21.07$ 的摩尔共聚单体含量, 其中 T 是以 $^\circ\text{C}$ 为单位测量的TREF级分的峰值洗脱温度数值; 和/或

[0042] (E) 具有在25 $^\circ\text{C}$ 下的储能模量 $G'(25^\circ\text{C})$ 和在100 $^\circ\text{C}$ 下的储能模量 $G'(100^\circ\text{C})$, 其中 $G'(25^\circ\text{C})$ 与 $G'(100^\circ\text{C})$ 的比率在1:1到9:1范围内。

[0043] 本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物还可具有:

[0044] (F) 当使用TREF分馏时在40 $^\circ\text{C}$ 与130 $^\circ\text{C}$ 之间洗脱的分子级分, 其特征级分的嵌段指数为至少0.5且最多1并且分子量分布 M_w/M_n 大于1.3; 和/或

[0045] (G) 平均嵌段指数大于零且最多1.0, 并且分子量分布 M_w/M_n 大于1.3。应理解, 乙

烯- α -烯烃嵌段共聚物可具有特性(A)到(G)中的一种、一些、所有或任何组合。嵌段指数可如美国专利第7,608,668号中详细描述来测定,所述专利出于所述目的以引用的方式并入本文中。用于测定特性(A)到(G)的分析方法公开于例如美国专利第7,608,668号第31栏第26行到第35栏第44行中,所述专利出于所述目的以引用的方式并入本文中。

[0046] 用于制备本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的合适的单体包括乙烯和一种或多种3到30或3到20个碳原子的可聚合直链或支链 α -烯烃,如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和1-二十碳烯。在一些实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物为乙烯/辛烯嵌段共聚物,其中乙烯含量大于全部聚合物的80mol.%并且辛烯含量为全部聚合物的10mol.%到15mol.%或15mol.%到20mol.%。

[0047] 本文所述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可经由如美国专利第7,858,706号中所述的链梭移方法生产,所述专利以引用的方式并入本文中。具体来说,合适的链梭移剂和相关信息在第16栏第39行到第19栏第44行中列出。合适的催化剂描述于第19栏第45行到第46栏第19行中并且合适的助催化剂描述于第46栏第20行到第51栏第28行中。方法描述于整个文献中,但具体地在第51栏第29行到第54栏第56行中。方法此外描述于例如美国专利第7,608,668号;第7,893,166号;以及第7,947,793号中。

[0048] 在本文实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度为0.850g/cc到0.890g/cc、0.850g/cc到0.885g/cc、0.855g/cc到0.880g/cc或0.860g/cc到0.879g/cc。在本文实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔融指数(MI)为0.1g/10min到10g/10min、0.5g/10min到5g/10min、0.5g/10min到3g/10min、0.5g/10min到2g/10min、0.5g/10min到1.5g/10min、0.5g/10min到1g/10min或0.5g/10min到小于1g/10min,如通过ASTM D 1238 (190°C/2.16kg)所测量。

[0049] 第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可占芯层的至少50wt. %。举例来说,在一些实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可占芯层的至少55wt. %、芯层的60wt. %、芯层的65wt. %、芯层的70wt. %、芯层的75wt. %、芯层的至少85wt. %、芯层的至少95wt. %、芯层的至少99wt. %或芯层的至少100wt. %。

[0050] 在本文实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可具有低到适中水平的结晶度。第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的结晶度可根据结晶度%表示举例来说,在一些实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物具有从1%、2%或3%的下限到28%、30%或35%的上限的结晶度。还可根据热能描述结晶度。对于100%结晶聚丙烯的热能(或熔化热)取为165J/g,并且对于100%结晶聚乙烯为292J/gm。在本文实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔化热(如通过DSC测定)可在约1焦耳/克(J/g)或3J/g或5J/g或7J/g的下限到约100J/g、95J/g、90J/g或85J/g的上限的范围内。

[0051] 结晶度的水平还可在熔点方面反映。“熔点”通过DSC测定。第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可具有一个或多个熔点。这些峰中的具有最高热流的峰(即,最高峰高度)被认为是熔点。第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔点(如通过DSC测定)可在113°C到124°C或113°C到128°C的范围内。

[0052] 在一些实施例中,芯层还可为聚合物掺合物,其包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物与适合于在吹塑膜、流延膜、挤出涂层方法中熔融处理或增强或改变弹性性能的其它芯层

聚合物,其可包括例如适合于改善可加工性的低密度聚乙烯,尤其是如本文所述的一种或多种附加乙烯- α -烯烃嵌段共聚物,乙烯或丙烯无规共聚物如可商购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)的AFFINITY™和VERSIFY™树脂,可商购自埃克森美孚公司(Exxon Mobil Corporation)的EXACT™或VISTAMAXX™树脂,或合适的苯乙烯类嵌段共聚物如以商品名KRATON™出售且可商购自科腾聚合物公司(Kraton Polymers, Inc.)的那些。如本文所用,“聚合物掺合物”是指两种或更多种聚合物的混合物。聚合物掺合物可为不可混溶的、可混溶的或相容的。虽然第一乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物可与一种或多种芯层聚合物掺合,但所生产的第一乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物大体上为纯的并且通常包含较大组分的聚合方法的反应产物。在其中芯层包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和一或多种附加芯层聚合物的聚合物掺合物的实施例中,一或多种附加芯层聚合物可占芯层的小于30wt%、小于25wt%、小于20wt%、小于15wt%、小于10wt%或小于5wt%。

[0053] 芯层可任选地包含一种或多种增滑剂。如本文所用“增滑剂”或“滑动添加剂”意指外部润滑剂。合适的增滑剂的实例可包括(但不限于)酰胺增滑剂,如例如饱和脂肪酸酰胺或亚乙基双(酰胺)、不饱和脂肪酸酰胺或亚乙基双(酰胺)或其组合。在一些实施例中,增滑剂可包括油酸酰胺、芥酸酰胺、亚油酸酰胺、芥酸氨基乙基芥酸酰胺(erucamidoethyl erucamide)、油酸氨基乙基油酸酰胺(oleamidoethyl oleamide)、芥酸氨基乙基油酸酰胺(erucamidoethyl oleamide)、油酸氨基乙基芥酸酰胺(oleamidoethyl erucamide)、硬酯酸氨基乙基芥酸酰胺(stearamidoethyl erucamide)、芥酸氨基乙基棕榈酸酰胺(erucamidoethyl palmitamide)、棕榈酸氨基乙基油酸酰胺(palmitamidoethyl oleamide)、棕榈酸酰胺、硬脂酰胺、花生酸酰胺、山嵛酰胺、硬酯酰基硬脂酰胺、棕榈酰基棕榈酸酰胺、硬酯酰基花生酸酰胺、硬脂酸氨基乙基硬脂酰胺(stearamidoethyl stearamide)、硬脂酸氨基乙基棕榈酸酰胺(stearamidoethyl palmitamide)、棕榈酸氨基-乙基硬脂酰胺或其组合。此类增滑剂还公开于以Colin L.P. Shan、Lonnie Hazlitt等人的名义提交于2006年3月15日并颁予陶氏全球技术公司的题为《乙烯/ α -烯烃嵌段互聚物(Ethylene/ α -Olefin Block Inter-polymers)》的美国专利第7,608,668号中,所述专利的公开内容以全文引用的方式并入本文中。在一些实施例中,膜在芯层中进一步包含增滑剂。

[0054] 存在于芯层中的一种或多种增滑剂的总量可在0wt.%到1wt.%的范围内。所有个别值和子范围包括并公开于本文中。举例来说,在一些实施例中,存在于芯层中的一种或多种增滑剂的总量为0wt.%到0.5wt.%。在其它实施例中,存在于芯层中的一种或多种增滑剂的总量为0.05wt.%到0.3wt.%。滑动添加剂可以预混配母料的形式添加到载体树脂。载体树脂可为如本文先前描述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。用于将增滑剂并入载体树脂合适的方法为本领域的技术人员已知的,并且可包括例如熔融掺合或溶液掺合,其可使用例如挤出机(单螺杆、双螺杆)或静态混合器执行。在一些实施例中,含有期望量的增滑剂的增滑剂母料在膜制备步骤期间通过与其它聚合物树脂干掺合而并入。举例来说,在熔融挤出工艺中,赋予的剪切力和热量将引起母料的熔融和增滑剂在整个熔融流中的分布,这将随后变成本文公开的一层或多层。当然,考虑到载体树脂、增滑剂、相容剂、加工助剂、稳定剂、改性剂、颜料和/或可包括于母料调配物中的其它组分,可使用用于将增滑剂并入一层或多层中的其它合适的方法。

[0055] 至少一个外层

[0056] 在本文实施例中,至少一个外层独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和防粘剂。第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可为如本文先前描述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。在一些实施例中,第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物为乙烯/辛烯嵌段共聚物,其中乙烯含量大于全部聚合物的80mol.%并且辛烯含量为全部聚合物的10mol.%到15mol.%或15mol.%到20mol.%。在本文一些实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物不同于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。

[0057] 在本文实施例中,第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度为0.850g/cc到0.890g/cc、0.850g/cc到0.885g/cc、0.855g/cc到0.880g/cc或0.860g/cc到0.879g/cc。第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。在一些实施例中,存在于芯层中的聚合物掺合物的密度等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。

[0058] 在本文实施例中,第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔融指数(MI)为0.1g/10min到25g/10min、0.5g/10min到25g/10min、0.5g/10min到20g/10min、2g/10min到20g/10min、5g/10min到20g/10min或5g/10min到15g/10min,如通过ASTM D 1238 (190°C/2.16kg)所测量。在一些实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔融指数不同于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔融指数。

[0059] 第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可独立地占至少一个外层的至少55wt.%.举例来说,在一些实施例中,第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可独立地占至少一个外层的至少60wt.%,65wt.%,70wt.%,75wt.%,80wt.%,85wt.%,90wt.%,95wt.%或99wt.%。

[0060] 第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可具有低到适中水平的结晶度。举例来说,在一些实施例中,第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物具有从1%、2%或3%的下限到28%、30%或35%的上限的结晶度。在本文实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的结晶度可大于或等于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的结晶度。

[0061] 还可根据热能描述结晶度。对于100%结晶聚丙烯的热能(或熔化热)取为165J/g,并且对于100%结晶聚乙烯为292J/g。第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔化热(如通过DSC测定)可在约1焦耳/克(J/g)或3J/g或5J/g或7J/g的下限到约100J/g、95J/g、90J/g或85J/g的上限的范围内。在本文实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物具有大于或等于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔化热。

[0062] 还可在熔点方面来反映结晶度的水平。“熔点”通过DSC测定。第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可具有一个或多个熔点,其中具有最高热流的峰(即,最高峰高度)被认为是熔点。第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔点(如通过DSC测定)可在约20°C或25°C或30°C或35°C或40°C或45°C的下限到约135°C或130°C的上限的范围内。在一些实施例中,第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔点等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔点。

[0063] 在一些实施例中,至少一个外层可包含聚合物掺合物,其包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物与适合于在吹塑膜、流延膜、挤出涂层方法中熔融处理或增强或改变弹性性能的一种或多种附加外层聚合物,其可包括例如适合于改善可加工性的低密度聚乙烯,尤其是如本文所述的一种或多种附加乙烯- α -烯烃嵌段共聚物,乙烯或丙烯无规共聚物如可商购自陶氏化学公司的AFFINITY™和VERSIFY™树脂、可商购自埃克森美孚公司的EXACT™或VISTAMAXX™树脂,或合适的苯乙烯类嵌段共聚物如以商品名KRATON™出售且可商购自科腾

聚合物公司的那些。

[0064] 在一些实施例中,至少一个外层独立地包含聚合物掺合物,其包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和密度为0.850g/cc到0.890g/cc并且熔融指数为0.5g/10min到25g/10min的一种或多种附加乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。在一些实施例中,在至少一个外层中的聚合物掺合物的密度可等于或小于第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。在其它实施例中,在至少一个外层中的聚合物掺合物的密度可等于或小于在芯层中的聚合物掺合物的密度。在一些实施例中,存在于至少一个外层中的一种或多种附加乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可占至少一个外层的小于30wt.%、小于25wt.%、小于20wt.%、小于15wt.%、小于10wt.%或小于5wt.%。

[0065] 在本文实施例中,至少一个外层独立地包含防粘剂。合适的防粘剂的实例可包括(但不限于)粘土、硅酸铝、硅藻土、二氧化硅、滑石、碳酸钙、石灰石、烟雾状二氧化硅、硫酸镁、硅酸镁、氧化铝三水合物、氧化镁、氧化锌、二氧化钛或其组合。在一些实施例中,防粘剂选自自由以下组成的群组:滑石、碳酸钙、二氧化硅、霞石正长岩和其组合。其它合适的防粘剂可发现于美国专利7,741,397和Zweifel Hans等人,《塑料添加剂手册(Plastics Additives Handbook)》,汉瑟加德纳出版社(Hanser Gardner Publications),俄亥俄州辛辛那提(Cincinnati, Ohio),第5版,第7章,第585至600页(2001)中,它们以引用的方式并入本文中。

[0066] 防粘剂可以在2.5wt.%到30wt.%的范围内的量独立地存在于至少一个外层中。在一些实施例中,防粘剂可以在至少一个外层的2.5wt.%到25wt.%、2.5wt.%到20wt.%、2.5wt.%到18wt.%、3.5wt.%到18wt.%、5wt.%到20wt.%、5wt.%到18wt.%或5wt.%到15wt.%的范围内的量独立地存在于至少一个外层中。用于将防粘剂并入载体树脂的合适的方法为本领域的技术人员已知的并且可包括例如熔融掺合或溶液掺合,其可使用例如挤出机(单螺杆、双螺杆)或静态混合器执行。在一些实施例中,含有期望量的防粘剂的防粘母料在膜制备步骤期间通过与其它聚合物树脂干掺合而并入。举例来说,在熔融挤出工艺中,赋予的剪切力和热量将引起母料的熔融和防粘剂在整个熔融流中的分布,这将随后变成本文公开的一层或多层当然,考虑到载体树脂、增滑剂、相容剂、加工助剂、稳定剂、改性剂、颜料和/或可包括于母料调配物中的其它组分,可使用用于将防粘剂并入一层或多层中的其它合适的方法。

[0067] 至少一个外层可任选地包含一种或多种增滑剂。合适的增滑剂的实例在上文概述。在一些实施例中,膜在至少一个外层中进一步包含增滑剂。在其它实施例中,膜在至少一个外层中和任选地在芯层中进一步包含增滑剂。在另外的实施例中,膜在至少一个外层和芯层中进一步包含增滑剂。独立地存在于至少一个外层中的一种或多种增滑剂的总量可在0wt.%到1wt.%的范围内。所有个别值和子范围包括并公开于本文中。举例来说,在一些实施例中,存在于至少一个外层中的一种或多种增滑剂的总量为0wt.%到0.5wt.%。在其它实施例中,存在于至少一个外层中的一种或多种增滑剂的总量为0.05wt.%到0.3wt.%。用于将增滑剂并入载体树脂的合适的方法在上文先前描述。

[0068] 在一些实施例中,相容剂还可存在于至少一个外层中。可因多种原因使用相容剂,包括增大聚合物润湿防粘剂的表面的能力。聚合物相容剂可包含聚合物或其与官能团如极性官能团的掺合物。用于本发明的合适的相容剂包括(但不限于)乙烯丙烯酸乙酯

(AMPLIFY™ EA)、马来酸酐接枝聚乙烯 (AMPLIFY™ GR)、乙烯丙烯酸 (PRIMACOR™)、离聚物 (AMPLIFY™ IO) 和其它官能聚合物 (AMPLIFY™ TY), 其全部可购自陶氏化学公司; 马来酸酐苯乙烯类嵌段共聚物 (KRATON™ FG), 可购自科腾聚合物; 马来酸酐接枝聚乙烯、聚丙烯、共聚物 (EXXELOR™), 可购自埃克森美孚化学公司; 经改性的丙烯酸乙酯-一氧化碳三元共聚物、乙烯基乙酸亚乙酯 (EVA)、聚乙烯、茂金属聚乙烯、乙烯丙烯橡胶和带有酸、马来酸酐、丙烯酸酯官能团的聚丙烯 (FUSABOND™、BYNEL™、NUCREL™、ELVALOY™、ELVAX™) 以及离聚物 (SURLYN™), 可购自杜邦公司 (E.I. du Pont de Nemours and Company)。

[0069] 任选的内层

[0070] 如上所指出, 在本文一些实施例中, 膜可包含任选的内层。内层可包含第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物, 其可为如本文先前描述的乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。在一些实施例中, 第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物不同于第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。在其它实施例中, 第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物不同于第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。在另外的实施例中, 第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物不同于第三丙乙烯- α -烯烃嵌段共聚物。

[0071] 在本文实施例中, 第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度为 0.850g/cc 到 0.890g/cc、0.850g/cc 到 0.885g/cc、0.855g/cc 到 0.880g/cc 或 0.860g/cc 到 0.879g/cc。在一些实施例中, 第三乙烯- α -烯烃的密度等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。在本文实施例中, 第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的熔融指数 (MI) 为 0.1g/10min 到 10g/10min、0.5g/10min 到 5g/10min、0.5g/10min 到 3g/10min、0.5g/10min 到 2g/10min、0.5g/10min 到 1.5g/10min、0.5g/10min 到 1g/10min 或 0.5g/10min 到 小于 1g/10min, 如通过 ASTM D 1238 (190°C/2.16Kg) 所测量。在一些实施例中, 第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物为乙烯/辛烯嵌段共聚物, 其中乙烯含量大于全部聚合物的 80mol.% 并且辛烯含量为全部聚合物的 10mol.% 到 15mol.% 或 15mol.% 到 20mol.%。

[0072] 第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可占内层的至少 50wt.%。举例来说, 在一些实施例中, 第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物可占内层的至少 55wt.%、内层的 60wt.%、内层的 65wt.%、内层的 70wt.%、内层的 75wt.%、内层的至少 85wt.%、内层的至少 95wt.%、内层的至少 99wt.% 或内层的至少 100wt.%。

[0073] 在一些实施例中, 内层还可包含第三乙烯- α -烯烃嵌段共聚物与适合于在吹塑膜、流延膜、挤出涂层方法中熔融处理或增强或改变弹性性能的一种或多种附加聚合物, 其可包括例如适合于改善可加工性的低密度聚乙烯, 尤其是如本文所述的一种或多种附加乙烯- α -烯烃嵌段共聚物, 乙烯或丙烯无规共聚物如可商购自陶氏化学公司的 AFFINITY™ 和 VERSIFY™ 树脂、可商购自埃克森美孚公司的 EXACT™ 或 VISTAMAXX™ 树脂, 或合适的苯乙烯类嵌段共聚物如以商品名 KRATON™ 出售且可商购自科腾聚合物公司的那些。一种或多种附加聚合物可占内层的小于 30wt.%、小于 25wt.%、小于 20wt.%、小于 15wt.%、小于 10wt.% 或小于 5wt.%。

[0074] 类似于芯层和至少一个外层, 内层可任选地包含如上概述的一种或多种增滑剂。在一些实施例中, 膜在内层中进一步包含增滑剂。在其它实施例中, 膜在至少一个外层中和内层以及任选地在芯层中进一步包含增滑剂。在另外的实施例中膜在至少一个外层、芯层和内层中进一步包含增滑剂。存在于内层中的一种或多种增滑剂的总量可在 0wt.% 到 1wt.% 的范围内。所有个别值和子范围包括并公开于本文中。举例来说, 在一些实施例中,

存在于至少一个外层中的一种或多种增滑剂的总量为0wt.%到0.5wt.%。在其它实施例中,存在于至少一个外层中的一种或多种增滑剂的总量为0.05wt.%到0.3wt.%。

[0075] 膜和层压体

[0076] 膜可进一步包含可添加到一层或多层的非聚合物添加剂。示例性添加剂可包括加工油、流动改进剂、阻燃剂、抗氧化剂、塑化剂、颜料、硫化或固化剂、硫化或固化加速剂、固化迟延剂、加工助剂、UV稳定剂、抗静电剂、颜料、阻燃剂、增粘树脂等。这些化合物可包括填充剂和/或强化材料。可用于增强特性的其它添加剂包括着色剂。还可采用润滑剂、成核剂、强化剂和填充剂(包括晶状、纤维或粉末状)。以上提供的示例性列举并不是可与本发明一起使用的各种类别和类型的添加剂的详尽列举。

[0077] 在本文实施例中,膜可为流延膜或吹塑膜。膜的总体厚度不受特别限制,但在一些实施例中,可小于20密耳、小于16密耳、小于10密耳或小于5密耳。个别层中的任一者的厚度可大幅变化,并且可通过方法、用途和经济考虑因素确定。

[0078] 已发现本文所述的膜可使在层压之前,膜在卷材上粘连的可能性和严重度降到最低。粘连是指膜层在卷材上熔化或粘附在一起使卷材难以展开进行随后处理步骤的缺点。在不打算受理论束缚的情况下,据相信,本文所述的膜通过降低温度、压力、各种压力点、卷内张力和表面积接触使粘连的倾向降到最低。然而,应理解使粘连降到最低的需要针对竞争需要,如膜操控和其它随后转换步骤而平衡。适合于量化膜粘连的各种方法包括ASTM D3354-11、ISO 11502等。

[0079] 已发现本文所述的膜相较于未经拉伸改性的相同膜可呈现永久变形降低。在一些实施例中,膜相较于未经拉伸改性的相同膜可呈现2.5%的永久变形降低。在其它实施例中,膜相较于未经拉伸改性的相同膜可呈现5%的永久变形降低。在另外的实施例中,膜相较于未经拉伸改性的相同膜可呈现7.5%的永久变形降低。在甚至另外的实施例,膜相较于未经拉伸改性的相同膜可呈现10%的永久变形降低。

[0080] 已发现本文所述的膜可呈现大于未经拉伸改性的相同膜的第一循环回缩力的第一循环回缩力。在一些实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第一循环回缩力大至少25%的第一循环回缩力。在其它实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第一循环回缩力大至少30%的第一循环回缩力。在另外的实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第一循环回缩力大至少35%的第一循环回缩力。在甚至另外的实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第一循环回缩力大至少45%的第一循环回缩力。在甚至另外的实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第一循环回缩力大至少50%的第一循环回缩力。

[0081] 已发现本文所述的膜可呈现大于未经拉伸改性的相同膜的第二循环回缩力的第二循环回缩力。在一些实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第二循环回缩力大至少20%的第二循环回缩力。在其它实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第二循环回缩力大至少25%的第二循环回缩力。在另外的实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第二循环回缩力大至少35%的第二循环回缩力。在甚至另外的实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第二循环回缩力大至少45%的第二循环回缩力。在甚至另外的实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的第二循环回缩力大至少50%的第二循环回缩力。

[0082] 已发现本文所述的膜可呈现小于未经拉伸改性的相同膜的浊度的浊度。在不受理论束缚的情况下,据相信,由于经拉伸改性的膜未经历塑性变形,所以它们引起表面粗糙度降低(由于不同的回复行为)以及因此浊度的降低。在一些实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的浊度小至少2%的浊度。在其它实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的浊度小至少3%的浊度。在另外的实施例中,膜可呈现比未经拉伸改性的相同膜的浊度小至少5%的浊度。根据ASTM D1003使用可购自纽约州梅尔维尔的毕克加德纳(BYK Gardner of Melville,N.Y.)的HazeGard PLUS浊度计借助光源CIE发光体C测量混浊度。

[0083] 本文所述的膜可用于层压体中。层压可包含层压到膜的侧面的衬底。在一些实施例中,衬底可为非编织物。在其它实施例中,衬底可为弹性非编织物。在另外的实施例中衬底可为可延伸、非弹性非编织物。如本文所用,术语“层压体”是指已通过粘结步骤(如通过粘合剂粘结、热粘结、点粘结、压力粘结、挤出涂布或超声粘结)粘附的两个或更多个片材层的复合结构。举例来说,多层的层压体可包括一些非编织物的层。如本文所用,术语“非编织网”或“非编织纤维”或“非编织物”是指具有单个纤维或线的结构的网,其插在中间,但不以任何规则、重复方式插在中间。非编织网通过多种方法形成,所述方法如气流成网法、熔喷法、纺粘法以及梳理法,包括粘结梳理网法。“熔喷”是指将熔融热塑性材料通过多个细小通常圆形的模具毛细管作为熔融丝线或长丝挤出到高速气体(例如空气)流中的方法,这削弱熔融热塑性材料的长丝以降低其直径(可到微纤维直径)。其后,熔喷纤维通过高速气流运载并且沉积在收集表面上以形成随机分散的熔喷纤维网。“纺粘”是指将熔融热塑性材料作为长丝从具有挤出的长丝的直径的纺丝头的多个细小通常圆形毛细管挤出然后通过拉出纤维而快速缩短并在衬底上收集纤维的方法。

[0084] 非编织网可包含单个网,如纺粘网、梳理网、气流成网形成的网、水刺网或熔喷网。然而,由于与用于制造非编织纤维的不同方法和材料相关的相对优点和缺点,通常使用多于一个层的复合结构以实现特性的较好平衡。此类结构通常通过字母命名各种布局而识别,如对于由纺粘层和熔喷层组成的两层结构的SM,对于三层结构的SMS,或更多一般 SX_nS 结构,其中“X”可独立地为纺粘层、梳理层、气流成网形成的层、水刺层或熔喷层并且“n”可为任何数字,但出于切实可行的目的一般小于5。为了维持此类复合结构的结构完整性,层必须粘结在一起。粘结的常见方法包括点粘结、粘合层压以及本领域的技术人员已知的其它方法。所有这些结构可用于本发明中。

[0085] 非编织物还可为层压体如纺粘层和一些熔喷层,如纺粘/熔喷/纺粘(SMS)层压体等,如公开于Brock等人的美国专利第4,041,203号、Collier等人的美国专利第5,169,706号、Potts等人的美国专利第5,145,727号、Perkins等人的美国专利第5,178,931号以及Timmons等人的美国专利第5,188,885号中,每个专利以全文引用的方式并入。非编织物可为由弹性材料或可延伸非编织物组成的弹性非编织物,如为水刺纺丝-熔融非编织物的水刺材料。非编织物可为非弹性的,但为可伸长或可延伸的。此类非弹性非编织物可用于弹性层压体中,其通过在弹性膜处于拉伸状态时将此类非弹性非编织物粘结到弹性膜使得当允许弹性膜回缩时非编织物在其中非编织物粘结到弹性膜的部分之间打褶或起褶,从而在非编织物中形成波纹。这种层压的现场拉伸方法描述于美国专利第4,720,415号中。使非编织物成波纹状的其它方法为可商购的,如由Micrex供应的那些。可延伸但非弹性非编织物还可通过描述为递增拉伸的方法用于弹性层压体中。在这些方法中,弹性膜和可延伸但非弹

性非编织物在非拉伸的状态下接合。层压体然后经受拉伸或张力,如美国专利第5,167,897号、第4,107,364号、第4,209,463号和第4,525,407号中所述。当在网上释放张力时,非编织物在其被拉伸的区域中持续地变形并且不回到其初始形状,使得弹性层压体能够不从在已预拉伸的区域中的非编织物拉伸和恢复而无显著的约束。

[0086] 层压体可通过如下形成:提供多层膜,所述多层膜包含:包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层,其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到5g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;以及独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层,其中第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到25g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度;在至少一个方向上执行膜的第一拉伸到至少1.9的拉伸比以形成经拉伸改性的多层膜;以及在至少一个方向上大体上松弛经拉伸改性的多层膜。在一些实施例中在至少一个方向上执行,膜的第一拉伸到至少3.6的拉伸比以形成经拉伸改性的多层膜。在其它的实施例中,在至少一个方向上执行膜的第一拉伸到至少4.5的拉伸比以形成经拉伸改性的多层膜。在另外的实施例中,在至少一个方向上执行膜的第一拉伸到至少5.7的拉伸比以形成经拉伸改性的多层膜。在另外的实施例中,在至少一个方向上执行膜的第一拉伸到至少6.5的拉伸比以形成经拉伸改性的多层膜。

[0087] 拉伸可通过本领域中已知的方法实现,如环轧、拉幅拉幅架拉幅、递增拉伸或本领域中已知的其它合适的方法。拉伸方法的实例还可发现于美国专利或公开案第4,368,565号、第5,143,679号、第5,156,793号、第5,167,897号、第8,337,190号、第2003/0088228号或第2004/0222553号中,其全部以引用的方式并入本文中。仅出于说明的目的,在一些实施例中,拉伸通过使用至少一对互相啮合沟槽卷材或互相啮合盘实现。参见,例如,美国专利第4,153,751号、美国专利第4,368,565号、国际申请案第W0 2004/020174号和美国公开案第2006/0003656号,其全部以引用的方式并入本文中。

[0088] 在一些实施例中,方法进一步包含将经拉伸改性的多层膜层压到至少一个衬底以形成层压体。如本文先前所指出,衬底可为非编织物、弹性非编织物或可延伸但非弹性非编织物。在一些实施例中,层压体可使用与拉伸串联的方法形成。膜可夹在两个单独衬底或非编织层压体之间。

[0089] 层压体可进行随后处理步骤以提供成品所需产品。举例来说,在一些实施例中,层压体可在至少一个方向上经受第二拉伸到其第二拉伸前长度的3.6或更小的拉伸比。此类方法通常应用于可延伸、非弹性非编织物膜层压体以使其更弹性。此类类似拉伸方法的实例在上文描述。应理解,此步骤为任选的,并且在其它实施例中,层压体不进行第二拉伸。附加实施例在附图中描述并示出。

[0090] 参考图1,描绘了可用于制备经拉伸改性的多层膜的串联吹塑膜方法(100)。在第一步骤(105)中,共挤出多层吹塑膜。多层膜可包含:包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层,其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到5g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;以及独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层,其中第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到25g/10min,并且密度为0.850g/cc到

0.890g/cc,并且其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。在第二步骤(110)中,多层吹塑膜然后在至少一个方向上拉伸到至少1.9的拉伸比以形成经拉伸改性的多层膜。使经拉伸改性的多层膜在至少一个方向上大体上松弛。在第三步骤(115)中,将经拉伸改性的多层膜层压到至少一个衬底以形成层压体。

[0091] 在一些实施例中,经拉伸改性的多层膜的表面中的至少一个可任选地通过火焰、等离子或电晕处理以改善如粘附力或可印刷性的特性。在层压之前,还可任选地将粘合剂例如热熔性粘合剂施加到经拉伸改性的多层膜或衬底。当然,可使用其它层压技术,其可包括将经拉伸改性的多层膜经由热粘结或超声粘结层压到另一种膜或非编织材料。在任选的第四步骤(120)中,层压体可在至少一个方向上进行第二拉伸到3.6或更小的拉伸比。在一些实施例中,层压体不进行第二拉伸。在其中层压体已进行第二拉伸的实施例中,可使层压体在第二拉伸的至少一个方向上大体上松弛。层压体然后可卷绕成卷材。在本文中应理解,在图1中示出和描述的方法仅为示例性的,但本领域的技术人员将显而易见,可在不脱离本发明的精神和范围的情况下作出各种其它变化和修改。举例来说,每个步骤可连续(即,如所示的串联)、半连续或以单独单元操作执行。在一些实施例中,可生产中间材料,在一些实例中,其可暂时卷绕成卷材直到其准备进一步处理,在此点下,中间材料展开并处理。中间材料可在一个或多个方法步骤之后生产。

[0092] 参考图2,描绘了可用于制备经拉伸改性的多层膜的串联流延膜方法(200)。在第一步骤(205)中,共挤出多层流延膜。多层膜可包含:包含第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的芯层,其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到5g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc;以及独立地包含第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物和2.5wt.%到30wt.%的防粘剂的至少一个外层,其中第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物包含至少50mol.%乙烯,熔融指数(I₂)为0.5g/10min到25g/10min,并且密度为0.850g/cc到0.890g/cc,并且其中第一乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度等于或大于第二乙烯- α -烯烃嵌段共聚物的密度。在第二步骤(210)中,多层流延膜然后在至少一个方向上拉伸到至少1.9的拉伸比以形成经拉伸改性的多层膜。使经拉伸改性的多层膜在至少一个方向上大体上松弛。在第三步骤(215)中,将经拉伸改性的多层膜层压到至少一个衬底以形成层压体。

[0093] 在一些实施例中,经拉伸改性的多层膜的表面中的至少一个可任选地通过火焰、等离子或电晕处理以改善如粘附力或可印刷性的特性。在层压之前,可任选地将粘合剂例如热熔性粘合剂施加到经拉伸改性的多层膜或衬底。当然,如上所指出,可使用其它层压技术,其可包括将经拉伸改性的多层膜经由热粘结或超声粘结层压到另一种膜或非编织材料。在任选的第四步骤(220)中,层压体可在至少一个方向上进行第二拉伸到3.6或更小的拉伸比。在一些实施例中,层压体不进行第二拉伸。在其中层压体已进行第二拉伸的实施例中,可使层压体在第二拉伸的至少一个方向上大体上松弛。层压体然后可卷绕成卷材。在本文中应理解,在图2中示出和描述的方法仅为示例性的,但本领域的技术人员将显而易见,可在不脱离本发明的精神和范围的情况下作出各种其它变化和修改。举例来说,每个步骤可连续(即,如所示的串联)、半连续或以单独单元操作执行。在一些实施例中,可生产中间材料,在一些实例中,其可暂时卷绕成卷材直到其准备进一步处理,在此点下,中间材料展开并处理。中间材料可在一个或多个方法步骤之后生产。

[0094] 测试方法

[0095] 除非另外说明,否则使用以下测试方法。所有测试方法从本公开起均为现行的。

[0096] 密度

[0097] 样品根据ASTM D1928制备。使用ASTM D792,方法B进行测量。

[0098] 熔融指数

[0099] 根据ASTM D1238在190℃,2.16kg下测定熔融指数或I₂。

[0100] 断裂应变和断裂应力

[0101] 从压缩模制的膜模切拉伸试样(根据ASTM D638制备)。试样宽度取为4.8mm。标距取为22.25mm。借助配备有100N测力计和气动夹具的INSTRON™5565仪器在环境条件下测量断裂应变和断裂应力。试样以500%/min(或约111.25mm/min)的恒定速度拉伸直到样品失效。对于每个制备膜的测量五个试样以测定断裂应变和断裂应力的平均值和标准偏差。

[0102] 差示扫描热量测定(DSC)

[0103] 通过使用在软件中的校准向导执行TA DSC Q1000的基线校准。首先,通过在铝DSC盘无任何样品的情况下,将室从-80℃加热到280℃获得基线。在那之后,根据在向导中的指令使用蓝宝石标准物。然后如下分析1mg到2mg新鲜钢样品:加热样品到180℃,使样品以10℃/min的冷却速率冷却到120℃,随后使样品在120℃下等温保持1分钟,随后以10℃/min的加热速率将样品由120℃加热到180℃。测定钢样品的熔化热和熔融开始并且经检查熔融开始在156.6℃±0.5℃内并且熔化热在28.71J/g±0.5J/g内。然后通过使DSC盘中的一小滴新鲜样品以10℃/min的冷却速率从25℃冷却到-30℃来分析去离子水。使样品在30℃下等温保持2分钟并且以10℃/min的加热速率加热到30℃。测定熔融开始并且检查在0℃±0.5℃内。然后在177°F的温度下将聚合物的样品按压成薄膜。称取约5mg到8mg样品,并且将其放置于DSC盘中。将盖子在盘上旋紧以确保封闭气氛。将样品盘放置于DSC室中,并且然后以约100℃/min的高速率加热到高于聚合物熔融温度约30℃的温度。将样品在此温度下保持5分钟。然后将样品以10℃/min的速率冷却到-40℃以生成冷却曲线,并且在所述温度下等温保持5分钟。因此,样品以10℃/min的速率加热直到熔融完成以生成第2加热曲线。相对于在-30℃和对于第2加热曲线的熔融结束之间绘制的线性基线,DSC熔融峰值测量为热流量(W/g)中的最大值。熔化热使用线性基线以-30℃与熔融结束之间的熔融曲线下面积测量。对于聚乙烯树脂的%结晶度可使用以下等式计算:

$$[0104] \quad \% \text{结晶度} = \frac{\text{熔化热 (J/g)}}{292 \text{ J/g}} \times 100\%$$

[0105] 丙烯酸乙酯含量%

[0106] 根据ASTM D3594测量丙烯酸乙酯含量重量%。

[0107] 永久变形

[0108] 借助配备有100N测力计和气动夹具的INSTRON™ 5565仪器在环境条件下在横向取向上测量膜。从吹塑膜切割四个1英寸×5英寸试样,并且每个样品以1英寸标距放置于抗张测定器夹钳中。试样厚度在以下表8中说明。以50mm/min的速度初始地拉伸试样以达到0.05N的预力荷载。然后试样以250mm/min的恒定速度伸长到200%的施加应变,然后在200%应变下保持30秒。然后以相同速度(250mm/min)将试样卸荷到0%应变,并且然后保持60秒。然后以相同速度(250mm/min)将试样再拉伸到200%的施加应变,保持30秒,并且以相同速度(250mm/min)卸荷回到0%应变,如此完成两个荷载和卸荷循环。在200%的最大施加

应变下,对于每种膜测试三个试样。永久变形测定为在第二荷载循环上应力为0.1N时所施加应变。

[0109] 第一循环回缩力和第二循环回缩力以及第一循环延伸力和第二循环延伸力

[0110] 借助配备有100N测力计和气动夹具的INSTRON™ 5565仪器在环境条件下在横向取向上测量膜。从吹塑膜切割四个1英寸×5英寸试样,并且每个样品以1英寸标距放置于抗张测定器夹钳中。试样厚度在以下表8中说明。以50mm/min的速度初始地拉伸试样以达到0.05N的预力荷载。然后试样以250mm/min的恒定速度伸长到200%的施加应变,然后在200%应变下保持30秒。然后以相同速度(250mm/min)将试样卸荷到0%应变,并且然后保持60秒。然后以相同速度(250mm/min)将试样再拉伸到200%的施加应变,保持30秒,并且以相同速度(250mm/min)卸荷回到0%应变,如此完成两个荷载和卸荷循环。对于每个最大施加应变测试至少三次试验。对于第一荷载循环和第二荷载循环,记录在50%的应变水平下的延伸力。对于第一卸荷循环和第二卸荷循环,记录在50%的应变水平下的回缩力。在200%的最大施加应变下,对于每种膜测试三个试样。用于第一和第二荷载和卸荷循环,记录在50%的应变水平下的延伸应力和回缩应力。

[0111] 浊度

[0112] 使用BYK Gardner Haze-gard根据ASTM D1003,程序A在膜上测量总浊度。

[0113] 实例

[0114] 可通过以下非限制性实例来进一步说明本文所述的实施例。以下材料用于下文描述的实例中。

[0115] 制备本发明膜和比较膜

[0116] 表1-树脂

[0117]	树脂	标记	密度 (g/cm ³)	MI (I ₂) (g/10 min)	熔点 (°C)	丙烯酸乙酯 含量 (wt.%)	说明
	INFUSE™ 9007	A	0.866	0.5	119		乙烯-辛烯嵌段共聚物
	INFUSE™ 9507	B	0.866	5	119		乙烯-辛烯嵌段共聚物
	INFUSE™ 9807	C	0.866	15	118		乙烯-辛烯嵌段共聚物
	INFUSE™ 9530	D	0.877	5	119		乙烯-辛烯嵌段共聚物
	AMPLIFY™ EA 101	E	0.931	6	97.8	18.5	乙烯丙烯酸乙酯
	AMPLIFY™ EA 103	F	0.93	21	95	19.5	乙烯丙烯酸乙酯
	LDPE	G	0.918	8	107		低密度聚乙烯
	INFUSE™ 9817	H	0.877	15	118		乙烯-辛烯嵌段共聚物
	INFUSE™ 9107	I	0.866	1	119		乙烯-辛烯嵌段共聚物

[0118] INFUSE™、AMPLIFY™和树脂可商购自陶氏化学公司(美国密歇根州米德兰(Midland, MI, USA))。

[0119] 表2-添加剂

[0120]

	标记	组分	组分	密度 (g/cm ³)	MI (g/10 min)	加载量 (wt %)
防粘	AB1	INFUSE™ 9507	B	0.866	5	45
		AMPLIFY™ EA 101	E	0.931	6	5
		滑石 (经表面处理)	滑石	2.705	---	50
	AB2	INFUSE™ 9807	C	0.866	15	45
		AMPLIFY™ EA 103	F	0.93	21	5
		滑石 (经表面处理)	滑石	2.705	---	50
	AB3	INFUSE™ 9817	H	0.877	15	45
		AMPLIFY™ EA 103	F	0.93	21	5
		霞石正长岩		2.61	---	50
滑动	S1	芥酸酰胺 INFUSE™ 9530	芥酸酰胺 D	0.877	5	95
	S2	芥酸酰胺 LDPE	芥酸酰胺 G	0.918	8	92

[0121] 使用五层莱伯泰科 (Labtech) 吹塑膜生产线 (莱伯泰科工程有限公司, 泰国 (Labtech Engineering Company LTD, Thailand)) 制备三层吹塑膜。层I对应于第一外层, 层II、层III和层IV对应于芯层, 并且层V对应于第二外层。根据在下表3A、表4A和表5A中的标准生产吹塑膜。所生产的三层吹塑膜中的每一层的组成在下表6, 膜1到膜8中概述。

[0122] 使用Cloeren五层供料块和模具制备三层流延膜。层I对应于第一外层, 层II、层III和层IV对应于芯层, 并且层V对应于第二外层。根据在下表3B、表4B和表5B中的标准生产流延膜。所生产的三层流延膜中的每一层的组成在下表6, 膜9和膜10中概述。

[0123] 表3A-吹塑膜生产线设备

[0124]

5 层生产线标准	
2 mm×25 mm 挤出机 (外层)	
3 mm×20 mm 挤出机 (芯层)	
75 mm 膜模具直径	
30/10/20/10/30 层比率	
550 mm 宽度塔	
切条机、双转动架卷绕机	
典型速率: 35 lbs/hr 到 40 lbs/hr	

[0125] 表3B-流延膜生产线设备

[0126]

5 层生产线标准	
2 mm×50 mm 挤出机 (外层)	
3 mm× 57 mm 挤出机 (芯层)	
914 mm 膜自动规格模具	
Scantecx 射线规格扫描仪	
气刀和真空箱	

[0127] 表4A-吹塑膜挤出机条件

[0128]

挤出机编号	挤出机标准	机筒温度		挤出机速度 (rpm)
1	模具温度: 420°F 熔融温度: 408°F 压力: 1946 psi 速度: 15 rpm 电流: 64%	编号	温度 (°F)	13.4
		1	270	
		2	300	
		3	375	
2	模具温度: 420°F 熔融温度: 427°F 压力: 5223 psi 速度: 46 rpm 电流: 79%	4	375	49.0
		1	270	
		2	300	
3	模具温度: 420°F 熔融温度: 419°F 压力: 5432 psi	3	375	134.6
		2	300	
		3	375	

[0129]

	速度: 45 rpm 电流: 85%			
4	模具温度: 420°F 熔融温度: 417°F 压力: 5230 psi 速度: 135 rpm 电流: 80%	1	270	45.7
		2	300	
		3	375	
5	模具温度: 420°F 熔融温度: 411°F 压力: 1327 psi 速度: 14 rpm 电流: 63%	4	375	14.8
		1	270	
		2	300	
		3	375	

[0130] 表4B-流延膜挤出机条件

[0131]

挤出机编号	挤出机标准	机筒温度		挤出机速度 (rpm)
		编号	温度 (°F)	
1	模具温度: 400°F 熔融温度: 416.3°F 压力: 1946 psi 速度: 15 rpm 电流: 64%	1	299.7	35.3
		2	398.8	
		3	399.4	
		4	400.5	
2	模具温度: 400°F 熔融温度: 340.7°F 压力: 5223 psi 速度: 46 rpm 电流: 79%	1	299.3	19.3
		2	399.9	
		3	399.4	
		4	399.6	
		5	400.5	
3	模具温度: 400°F 熔融温度: 406.2°F 压力: 5432 psi 速度: 45 rpm 电流: 85%	1	299.1	26.2
		2	398.8	
		3	398.8	
		4	399.7	
		5	400.8	
4	模具温度: 400°F 熔融温度: 400.3°F 压力: 5230 psi 速度: 135 rpm 电流: 80%	1	299.7	23.9
		2	398.8	
		3	398.8	
		4	399.7	
		5	400.3	
5	模具温度: 400°F 熔融温度: 671.5°F 压力: 1327 psi 速度: 14 rpm 电流: 63%	1	299.5	36.2
		2	399.2	
		3	399.7	
		4	400.6	

[0132] 表5A-吹塑膜条件

[0133]

	温度 (°F)
心轴	440
层 5	433
层 4	433
层 3	433
层 2	440
层 1	440
管 5	440
管 4	440
管 3	440
管 2	440
管 1	440
风机速度 (rpm)	1723
线速度 (ft/min)	18.0
膜平面宽度	12"
单层膜厚度 (密耳)	2

[0134] 表5B-流延膜条件

[0135]

	温度 (°F)
模具前区 1	400.5
模具前区 2	401
模具前区 3	400.8
模具前区 4	400.3
模具前区 5	400.3
模具后区 1	400.5
模具后区 2	400.5
模具后区 3	400.6
模具后区 4	400.1
模具后区 5	400.5
流延辊	69.3
冷却辊	68.5
气刀速度	40
线速度 (ft/min)	135
单层膜厚度 (密耳)	2.5

[0136] 表6-多层膜

[0137]

多层吹塑膜 1			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%

AB1	10%	--	10%
AB2	--	--	--
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

多层吹塑膜 2			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	30%	--	30%
AB2	--	--	--
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

多层吹塑膜 3			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%
AB1	10%	--	10%
AB2	--	--	--
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

[0138]

多层吹塑膜 4			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	30%	--	30%
AB2	--	--	--
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

多层吹塑膜 5			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%
AB1	--	--	--
AB2	10%	--	10%
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

多层吹塑膜 6			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	--	--	--

AB2	30%	--	30%
S1	--	--	--
S2	4%	4%	4%

多层吹塑膜 7			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	86%	96%	86%
AB1	--	--	--
AB2	10%	--	10%
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

[0139]

多层吹塑膜 8			
组分	表层 (10 wt.%)	芯层 (80 wt.%)	表层 (10 wt.%)
A	66%	96%	66%
AB1	--	--	--
AB2	30%	--	30%
S1	4%	4%	4%
S2	--	--	--

多层流延膜 9			
组分	表层 (20 wt.%)	芯层 (60 wt.%)	表层 (20 wt.%)
I	51%	96%	51%
AB3	45%	--	45%
S1	4%	4%	4%

多层流延膜 10			
组分	表层 (20 wt.%)	芯层 (60 wt.%)	表层 (20 wt.%)
B	51%	96%	51%
AB3	45%	--	45%
S1	4%	4%	4%

[0140] 将吹塑膜折叠成两层网且无缝隙。2层膜在可购自Biax-Fiberfilm公司(美国威斯康星州宁那(Neenah, WI, USA))的横向拉伸机中进行第一拉伸。Biax横向拉伸机描述于美国专利第4,368,565号中,并且横向拉伸比如上述计算。如'892专利的图3中所示的盘之间的宽度(w)或距离(中心距)设定为0.135英寸。齿合盘的凹槽深度(d)或啮合的深度设定成0.106英寸、0.233英寸和0.377英寸以便分别达到1.9、3.6和5.7的拉伸比(1/w)。

[0141] 流延膜在可购自Biax-Fiberfilm公司(美国威斯康星州宁那)的横向拉伸机中进行第一拉伸。Biax横向拉伸机描述于美国专利第4,368,565号中,并且横向拉伸比如上述计算。如'892专利的图3中所示的盘之间的宽度(w)或距离(中心距)设定为0.135英寸。齿合盘的凹槽深度(d)或啮合深度设定成0.323以便达到4.96的拉伸比(1/w)。

[0142] 拉伸测试结果

[0143] 本发明膜经拉伸改性(即,膜接受第一拉伸)。比较膜与本发明膜相同,但未经拉伸改性(即,不接受第一拉伸)。比较膜和本发明膜的膜数目对应于公开于表6中的多层膜配方。第一拉伸拉伸比概述于下表7中,而比较膜不进行第一拉伸。在表7A和表7B中的数据示出相较于比较膜,对于经拉伸改性的本发明膜,断裂应变和断裂应力并非不利地受影响。另外在表7A中示出的是在各种拉伸比(1.9、3.6和5.7)下的应力-应变数据,以及表7B中的是在4.96的拉伸比下的应力-应变数据。

[0144] 表7A-吹塑膜应力-应变数据

膜	第1拉伸拉伸比 (l/w)	厚度	50% Mod	100% Mod	200% Mod	400% Mod	断裂应变	断裂应力
		(mm)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)	(MPa)
比较 1	0	0.105	1.5199	1.75	2.09	2.83	1372.17	18.76
比较 2	0	0.102	1.4744	1.7	2.07	2.82	1320	16.39
比较 6	0	0.095	1.5645	1.81	2.21	3.06	1249.17	17.69
比较 7	0	0.101	1.2626	1.49	1.84	2.6	1198.83	14.65
比较 8	0	0.102	1.3731	1.61	1.99	2.74	1153	13.48
本发明 1	1.9	0.101	1.5062	1.76	2.12	2.89	1172.5	14.68
本发明 2	1.9	--	--	--	--	--	--	--
本发明 6	1.9	--	--	--	--	--	--	--
本发明 7	1.9	--	--	--	--	--	--	--
本发明 8	1.9	0.099	1.4385	1.7	2.12	2.95	1093.5	13.71
本发明 1A	3.6	0.094	1.5128	1.77	2.22	3.2	1135.83	16.33
本发明 2A	3.6	--	--	--	--	--	--	--
本发明 6A	3.6	--	--	--	--	--	--	--
本发明 7A	3.6	--	--	--	--	--	--	--
本发明 8A	3.6	0.090	1.6081	1.9	2.4	3.47	1064.17	15.32
本发明 1B	5.7	0.088	1.4138	1.73	2.26	3.6	941.17	16.24
本发明 2B	5.7	0.083	1.5383	1.87	2.4	3.77	946.33	16.69
本发明 6B	5.7	0.089	1.4662	1.78	2.3	3.73	936	16.53
本发明 7B	5.7	0.081	1.6126	1.95	2.51	3.83	968.83	18.25
本发明 8B	5.7	0.087	1.5147	1.83	2.31	3.5	984.33	15.73

[0146] 表7B-流延膜应力-应变数据

膜	第1拉伸拉伸比 (l/w)	厚度	断裂应变	断裂应力
		(mm)	(%)	(MPa)
比较 9	0	0.070	960.35	8.18
比较 10	0	0.066	1250	未断裂
本发明 9A	4.96	0.062	816.35	11.27
本发明 9B	4.96	0.056	915.58	8.71

[0148] 滞后作用测试结果

[0149] 滞后作用测试结果示于下表8A和表8B中。永久变形 (PS) 的 % 变化测定如下:

[0150]
$$\text{PS 的 \% 变化} = \frac{(\text{本发明膜的 PS}) - (\text{比较膜的 PS})}{(\text{比较膜的 PS})} \times 100\%$$

[0151] 第一循环回缩力的 % (第1RF) 变化测定如下:

[0152] 第 1 RF 的%变化 =
$$\frac{(\text{本发明膜的第 1 RF}) - (\text{比较膜的第 1 RF})}{(\text{比较膜的第 1 RF})} \times 100\%$$

[0153] 表8A-吹塑膜滞后作用数据

膜	第 1 拉 伸拉伸 比 (l/w)	厚度 (mm)	PS (%)	第 1 循环 50%延 伸应力 (MPa)	第 1 循环 50%回 缩应力 (MPa)	第 2 循环 50%延 伸应力 (MPa)	第 2 循环 50%回 缩应力 (MPa)	PS 的% 变化	RF 的% 变化 (第 1 循环)
比较 1	0	0.105	28.72	1.439	0.05	0.647	0.02	n/a	n/a
比较 2	0	0.102	30.915	1.521	0.031	0.642	0.002	n/a	n/a
比较 6	0	0.095	27.428	1.523	0.092	0.709	0.055	n/a	n/a
比较 7	0	0.101	20.064	1.245	0.19	0.687	0.161	n/a	n/a
比较 8	0	0.102	27.865	1.396	0.1	0.648	0.07	n/a	n/a
本发明 1	1.9	0.101	29.208	1.479	0.043	0.616	0.01	1.7%	-14%
本发明 2	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--
本发明 6	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--
本发明 7	1.9	--	--	--	--	--	--	--	--
本发明 8	1.9	0.099	25.266	1.387	0.149	0.691	0.112	-9.3%	49%
本发明 1A	3.6	0.094	27.302	1.42	0.091	0.638	0.054	-4.9%	82%
本发明 2A	3.6	--	--	--	--	--	--	--	--
本发明 6A	3.6	--	--	--	--	--	--	--	--
本发明 7A	3.6	--	--	--	--	--	--	--	--
本发明 8A	3.6	0.090	22.725	1.379	0.186	0.734	0.151	-18.4%	86%
本发明 1B	5.7	0.088	25.615	1.398	0.138	0.663	0.096	-10.8%	176%
本发明 2B	5.7	0.083	22.532	1.447	0.166	0.753	0.131	-27.1%	435%
本发明 6B	5.7	0.089	23.994	1.445	0.154	0.723	0.117	-12.5%	67%
本发明 7B	5.7	0.081	20.082	1.27	0.211	0.705	0.18	0.1%	11%
本发明 8B	5.7	0.087	24.656	1.413	0.174	0.708	0.14	-11.5%	74%

[0156] 表8B-流延膜滞后作用数据

膜	第 1 拉 伸拉伸 比 (l/w)	厚度 (mm)	PS (%)	第 1 循环 50%延 伸应力 (MPa)	第 1 循环 50%回 缩应力 (MPa)	第 2 循环 50%延 伸应力 (MPa)	第 2 循环 50%回 缩应力 (MPa)	PS 的% 变化	RF 的% 变化 (第 1 循环)
比较 9	0	0.070	6.94	1.445	0.650	1.115	0.626	n/a	n/a
比较 10	0	0.066	8.27	1.481	0.634	1.112	0.6221	n/a	n/a
本发明 9	4.96	0.062	5.59	1.498	0.659	1.174	0.634	-19.4	1.4
本发明 10	4.96	0.056	2.71	1.318	0.600	1.047	0.577	-67.2	-5.3%

[0158] 表8A和表8B中的数据示出,相较于比较膜,经拉伸改性的本发明膜可出现永久变形的%降低。

[0159] 浊度测试结果

[0160] 浊度结果示出于下表9中并且示出由于膜进行第一拉伸的浊度的降低。

[0161] 表9-吹塑膜浊度数据

[0162]	膜	第 1 拉伸拉伸比 (l/w)	浊度 (%)
	比较 2	0	90.6
	比较 4	0	94.3
	比较 5	0	51.7
	比较 7	0	62.1
	本发明 2	1.9	83.3
	本发明 4	1.9	89.7
	本发明 5	1.9	43.3
	本发明 7	1.9	54.9
	本发明 2A	3.6	85.0
	本发明 4A	3.6	90.7
	本发明 5A	3.6	40.7
	本发明 7A	3.6	54.6
	本发明 2B	5.7	86.3
	本发明 4B	5.7	88.5
	本发明 5B	5.7	47.1
	本发明 7B	5.7	52.9

[0163] 本文中所公开的尺寸和值不应理解为严格地限制于所述的精确数值。实情为,除非另外规定,否则每一此类尺寸均意在意指所述值和围绕所述值的功能上等效的范围两者。举例来说,公开为“40mm”的尺寸意在意指“约40mm”。

[0164] 除非明确地排除或另外限制,否则本文引用的每一文献,如果存在的话,包括本申请案要求其优先权或权益的任何交叉参考的或相关的专利或申请案和任何专利申请案或专利,在此以全文引用的方式并入本文中。任何文献的引用均不承认其为本文中所公开或所要求的任何发明的在先技术,或其单独或与任何其它一个或一个以上参照案组合教导、表明或公开任何此类发明。此外,在本文中的术语的任何意义或定义与以引用方式并入的文献中的相同术语的任何意义或定义冲突的情况下,应在本文中赋予所述术语的意义或定义为准。

[0165] 虽然已经说明并且描述了本发明的具体实施例,但本领域技术人员将显而易见,可在不脱离本发明的精神和范围的情况下作出多种其它变化和修改。因此,意欲在所附权利要求书中覆盖在本发明范围内的所有此类变化和修改。

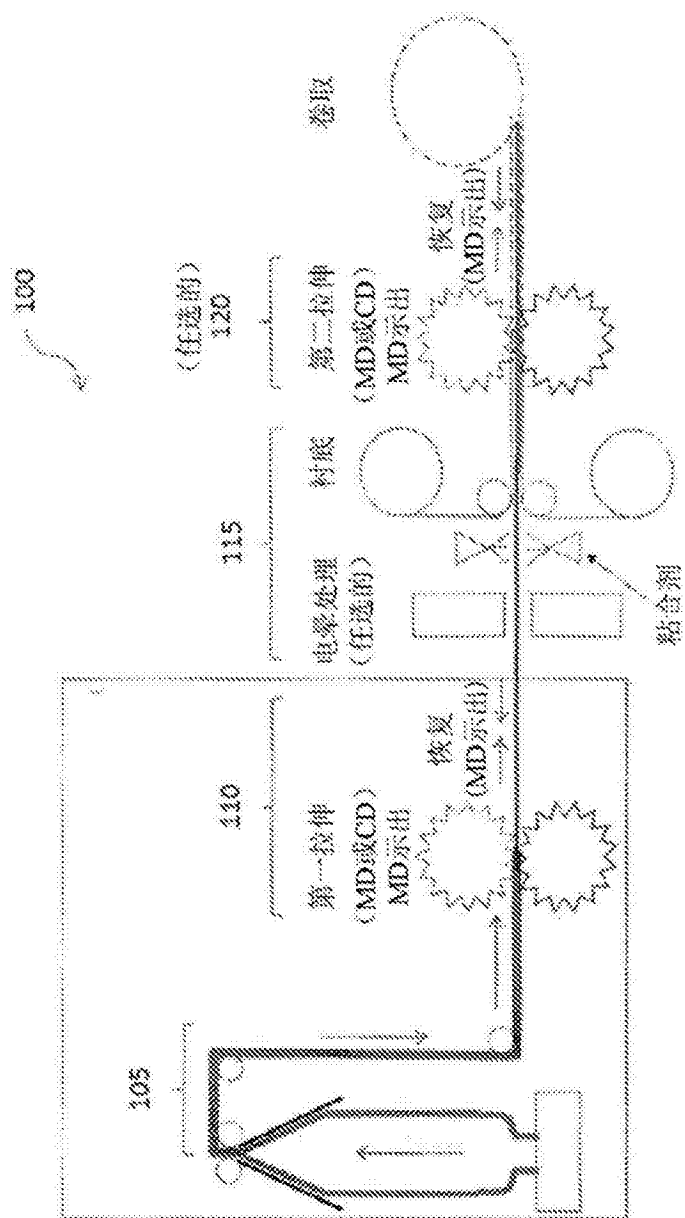


图1

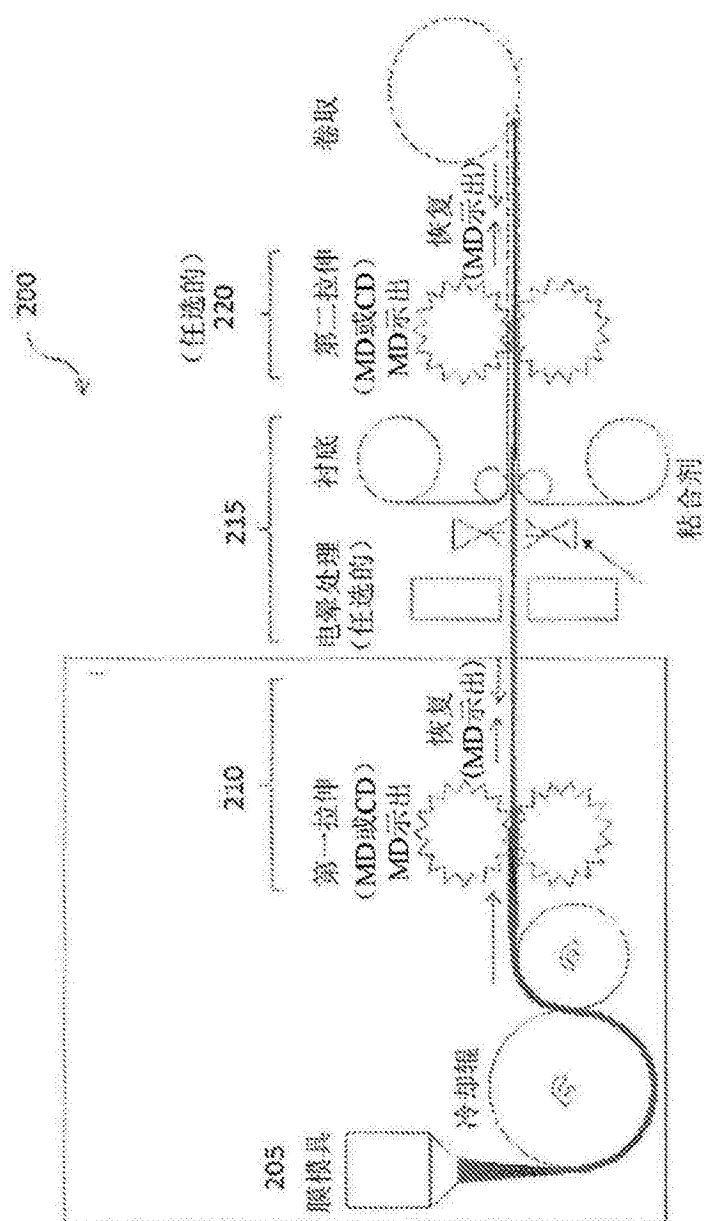


图 2