



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101784388 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 24

(21) 申请号 200880104392. 9

B32B 27/32 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/975, 009 2007. 09. 25 US

US 5441806 A, 1995. 08. 15, 全文.

CN 1265062 A, 2000. 08. 30, 权利要求书, 说明书第 3 页第 4-16 行, 实施例.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2010. 02. 25

US 2002182435 A1, 2002. 12. 05, 全文.

US 2003082392 A1, 2003. 05. 01, 全文.

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2008/072922 2008. 08. 12

审查员 靳艳英

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02009/042299 EN 2009. 04. 02

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 J·K·M·姜

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

(51) Int. Cl.

B32B 27/00 (2006. 01)

B32B 27/18 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

具有改进的拉伸和阻隔性能的白色不透明膜

(57) 摘要

本发明提供了由至少两个表皮层、至少一个粘结层和至少一个芯层构成的多层白色不透明膜。所述至少两个表皮层各自由一种或多种聚烯烃构成。所述至少一个粘结层由一种或多种烃类树脂构成。所述至少一个芯层由一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物构成。本文描述的多层白色不透明膜显示在透光性、劲度和水蒸气透过速率方面的改进。此外,发现这些膜显示改进的孔蚀(通过光学量规测试)和透光性。

1. 多层白色不透明膜,包括:

至少两个表皮层;

包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少一个粘结层;和

包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的至少一个芯层,

其中所述粘结层按与相同但不含所述一种或多种烃类树脂的膜相比足以将所述多层白色不透明膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

2. 权利要求 1 的多层白色不透明膜,包括:

各自包含一种或多种聚烯烃的至少两个表皮层;

包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少一个粘结层;和

按足以提供具有 0.75g / cm³ 或更低的密度的多层白色不透明膜的量包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的芯层,

其中所述粘结层按与相同但不含所述一种或多种烃类树脂的膜相比足以将所述多层白色不透明膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

3. 权利要求 2 的多层白色不透明膜,其中所述表皮层和芯层的一种或多种聚烯烃各自包含至少 50wt% 丙烯单元。

4. 权利要求 1 的多层白色不透明膜,其中所述芯层的一种或多种聚烯烃包含具有多于 95% 全同立构丙烯序列的聚丙烯。

5. 权利要求 1 的多层白色不透明膜,其中所述多层白色不透明膜的水蒸气透过速率为 5.0g / m² / 天 / 25 μm 或更低。

6. 权利要求 1 的多层白色不透明膜,其中所述多层白色不透明膜的密度小于 0.50g / cm³。

7. 权利要求 1 的多层白色不透明膜,其中所述多层白色不透明膜具有 10 微米或更多的厚度。

8. 权利要求 1 的多层白色不透明膜,其中所述一种或多种烃类树脂的量是 10wt% -35wt%,基于粘结层的总重量。

9. 多层白色不透明膜的制造方法,包括:

将芯层、在该芯层两侧上的至少一个粘结层和在该粘结层上的至少一个表皮层共挤出以提供多层膜,其中每个表皮层包含一种或多种聚烯烃,每个粘结层包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂;所述芯层包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物;

沿第一方向将该多层膜取向以提供单轴取向膜;

沿第二方向将该单轴取向膜取向以提供双轴取向膜;和

使该双轴取向膜孔蚀以提供具有 0.75g / cm³ 或更低的密度的多层白色不透明膜,

其中所述粘结层按与相同但不含所述一种或多种烃类树脂的膜相比足以将所述多层白色不透明膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

具有改进的拉伸和阻隔性能的白色不透明膜

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明的实施方案总体上涉及聚烯烃膜。更具体地说,本发明的实施方案涉及白色不透明、取向的聚烯烃膜,由其制得的制品和它们的制造方法。

背景技术

[0003] 在包装工业中,希望在包装材料上放置标签以登广告和宣传其中的产品,或简单地标识它的成分。多年来,已经使用从纸到聚合物标签原料的许多标签原料。已经发现聚合物标签原料是尤其有吸引力的,因为它们提供纸标签没有的某些特性。这些特性包括:耐久性、强度、耐水性、耐卷曲性、耐磨性、光泽、透明性等。

[0004] 聚合物标签原料必须满足许多商业和生产方面的要求。它们必须经济并适合于制造工艺,例如流延膜挤出或吹塑膜挤出。例如,形成的膜材料必须能够热拉伸,而没有有害影响。在这一方面,将形成的膜热拉伸并退火通常是有利的,以致使这种膜双轴取向并赋予它在纵向和横向上不同的劲度。

[0005] 适合的聚合物标签原料通常具有可印刷面或前面(该可印刷面或前面是标签的与基材相对且不与基材直接接触的那面),并且是可冲切的,以及当用于压敏标签构造时是基体可剥离的(matrix-strippable)。在冲切后,可以将标签施加于基材上,经由例如压敏标签施加。冷胶合粘合剂(cold glue adhesive)被看作可适合于切割和堆叠应用的压敏标签的经济型替代物。用冷胶合粘合剂附着于基材上的标签提供良好的初始粘附力,同时使可见缺陷最小化。

[0006] 烯烃(包括烯烃共混物)已经用来满足聚合物冲切标签制造的要求。烯属树脂的较低成本(连同它们允许低卡规(low-caliper)膜的高强度)往往使总体材料成本最小化。例如,热拉伸聚丙烯和/或聚乙烯在纵向上提供足够的劲度,甚至在较低卡规厚度下仍如此,以便足够的印刷配准和分配。此外,热拉伸聚丙烯和/或聚乙烯提供足够低的拉伸模量,尤其是横向上的足够高的伸长率以便顺应(conformability)。

[0007] 取向的孔蚀膜组合物是本领域中通常已知的。例如,U.S. 4,632,869 公开了具有聚合物基体的不透明、双轴取向的膜结构,该聚合物基体具有空隙层,所述空隙含有聚对苯二甲酸丁二醇酯的球形空隙引发颗粒。这种结构还可以包括热塑性表皮层,并且这种膜可以包括大约 1wt% -3wt% 颜料例如 TiO_2 或着色氧化物。

[0008] U.S. 4,741,950 公开了差别的不透明聚合物膜,该聚合物膜具有含许多微观空隙的芯层,含抗粘连剂例如二氧化硅、硅酸盐、粘土、硅藻土、滑石和玻璃的粗糙外表的可润湿第一表皮层,和可以金属化的具有光滑外观的第二可润湿表皮层。 TiO_2 可以存在于芯层和/或第一表皮层中。该膜允许 24% 的透光率。

[0009] U.S. 5,176,954 公开了非对称层状高度不透明的双轴取向聚合物膜,该聚合物膜具有含许多微观空隙和至少大约 1wt% 不透明化合物的芯;在该芯的一个表面上的含

至多大约 12wt% 无机颗粒材料的第一表皮层；和在该芯的另一个表面上的第二表皮层。该'954 专利还公开了通过添加无机颗粒例如二氧化钛而使该膜结构的外表皮层的表面增白产生的益处。白度的增加产生优异的用于印刷图形的表面。该膜的外表皮层的白度增加带来的另一个益处是允许在不需要白色油墨的情况下印刷层压或未层压的膜结构，从而为最终用户提供显著的节约。

[0010] 此外，已经开发了许多具有油墨保持性能的膜。例如，U. S. 6, 331, 343 描述了具有至少一个纤维性表面的取向膜。这种膜包括半结晶聚合物组分和空隙引发组分的熔融加工的不混溶混合物。这种纤维性表面为膜提供以下表面区域，该表面区域使这种膜可用于应用例如油墨接受性基材、擦拭物、纸状膜和可用作带子的背衬。

[0011] U. S. 6, 194, 506 公开了在其中分散了碳酸钙的聚烯烃类树脂膜，该碳酸钙在该聚烯烃膜中充当核形成微空隙。因此，这种膜被赋予特定吸油性。

[0012] U. S. 6, 086, 987 公开了由拉伸树脂膜制成的合成纸，该拉伸树脂膜是通过在低于结晶聚烯烃的熔点的温度下将具有含 (a) 30-80wt% 结晶聚烯烃类树脂和 (b) 70-20wt% 经研磨碳酸钙颗粒的树脂组合物作为载体的树脂膜拉伸获得的。

[0013] U. S. 6, 074, 747 公开了油墨可印刷防粘涂料组合物，其包括在背面上具有压敏粘合剂和正在正面上具有油墨可印刷固化防粘涂层的基材。该防粘涂层包括选自硅氧烷、氟化丙烯酸酯和聚氨酯聚合物的聚合物和不同于该聚合物的树脂颗粒，该树脂颗粒释放任何毗邻材料而不会破坏其上的印刷物。

[0014] U. S. 5, 667, 872 公开了具有多层结构的合成纸，该多层结构包括熔点为 130°C -210°C 的烯属聚合物的双轴拉伸膜，该拉伸膜含有 5-40wt% 无机细粉末作为基础材料。附着于该基础材料的至少一个表面的是丙烯- α -烯烃共聚物和 8-65wt% 无机化合物的单轴拉伸层，该丙烯- α -烯烃共聚物具有比该基础材料的熔点低至少 5°C 的熔点。

[0015] 虽然现有的努力已经得到在一种或数种上述性能方面具有改进的表现的膜，但是这些膜仍没有成功地显示更高厚度、不透明性、劲度和渗透性的合乎需要的组合。因此，仍需要新型多层膜结构，该新型多层膜结构能够显示更高的厚度、不透明性、劲度和渗透性的此种平衡和合乎需要的组合。

发明内容

[0016] 发明概述

[0017] 提供了多层白色不透明膜，由其制得的制品和它们的制造方法。多层白色不透明膜由至少两个表皮层、至少一个粘结层和至少一个芯层构成。所述至少两个表皮层各自由一种或多种聚烯烃构成。所述至少一个粘结层由一种或多种烃类树脂构成。所述至少一个芯层由一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂 (cavitating agent) 的共混物构成。

[0018] 本文描述的多层白色不透明膜显示在透光性、劲度和水蒸气透过速率方面的改进。此外，发现这些膜显示改进的孔蚀 (cavitation) (通过光学量规测试) 和透光性。

[0019] 在至少一个实施方案中，多层白色不透明膜包括各自包含一种或多种聚烯烃的至少两个表皮层；包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少一个粘结层；和按足以提供具有 0.75g/cm³ 或更低的密度的多层白色不透明膜的量包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的芯层。所述粘结层可以按足以将所述膜的通过 ASTM F1249 测量

的水蒸气透过速率 (WVTR) 降低至少 10% 的量包括所述一种或多种烃类树脂。

[0020] 在另一个实施方案中, 多层白色不透明膜包括各自包含聚丙烯的至少两个表皮层; 包含 50wt% 或更少的一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少一个粘结层; 和按足以提供具有 0.75g/cm³ 或更低的密度的多层白色不透明膜的量包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的芯层。

[0021] 在又一个实施方案中, 多层白色不透明膜包括各自包含聚丙烯的至少两个表皮层; 各自包含 50wt% 或更少的一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少两个粘结层; 和按足以提供具有 0.75g/cm³ 或更低的密度的多层白色不透明膜的量包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的芯层, 其中所述芯层布置在所述至少两个粘结层之间。

[0022] 在至少一个特定实施方案中, 多层白色不透明膜的制备方法包括: 将芯层、在该芯层两侧上的至少一个粘结层和在该粘结层上的至少一个表皮层共挤出以提供多层膜, 其中每个表皮层包含一种或多种聚烯烃, 每个粘结层包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂; 所述芯层包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物; 沿第一方向将该多层膜取向以提供单轴取向膜; 沿第二方向将该单轴取向膜取向以提供双轴取向膜; 和使该双轴取向膜孔蚀以提供具有 0.75g/cm³ 或更低的密度的多层白色不透明膜, 其中所述粘结层按足以将所述膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率 (WVTR) 降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

[0023] 发明详述

[0024] 提供了多层白色不透明膜, 由其制得的制品和它们的制造方法。多层白色不透明膜由至少两个表皮层、至少一个粘结层和至少一个芯层构成。所述至少两个表皮层各自由一种或多种聚烯烃构成。所述至少一个粘结层由一种或多种烃类树脂构成。所述至少一个芯层由一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物构成。

[0025] 本文描述的多层白色不透明膜显示在透光性、劲度和水蒸气透过速率方面的改进。此外, 发现这些膜显示改进的孔蚀 (通过光学量规测试) 和透光性。不希望受理论限制, 据信添加烃类树脂到多层膜的粘结层中除了拉伸性能、WVTR 及其它阻隔性能之外还显著地改进孔蚀效率, 同时维持整个膜的低密度。

[0026] 所附权利要求中的每一个限定独立的发明, 其为了防止侵权应被认为包括这些权利要求中规定的各种元素或限制的等同物。取决于上下文, 下面对“本发明”的所有引用在一些情况下可以仅是指某些具体的实施方案。在其它情况下, 应认可对“本发明”的引用将是指权利要求中的一个或多个 (但不一定全部) 中引用的主题。现在在下面更详细地描述本发明中的每一个, 包括具体的实施方案、变体和实施例, 但是本发明不限于这些实施方案、变体或实施例, 将它们归入是为了使本领域中普通技术人员当将本专利中的信息与可获得的信息和技术结合时能够作出和使用本发明。

[0027] 芯层

[0028] 一个或多个芯层可以各自包括一种或多种热塑性材料和一种或多种孔蚀剂。例如, 芯层可以包括至少一种选自丁烯聚合物、乙烯聚合物、高密度聚乙烯 (HDPE) 聚合物、中密度聚乙烯 (MDPE) 聚合物、低密度聚乙烯 (LDPE) 聚合物、丙烯 (PP) 聚合物、全同立构聚丙烯 (iPP) 聚合物、高结晶度聚丙烯 (HCPP) 聚合物、乙烯-丙烯 (EP) 共聚物、乙烯-丙烯-丁

烯 (EPB) 三元共聚物、丙烯 - 丁烯 (PB) 共聚物、乙烯弹性体、基于乙烯的塑性体、丙烯弹性体和它们的组合或共混物的聚合物。在一个实施方案中,仅存在一个芯层。

[0029] 本文所使用的术语“弹性体”是指基于乙烯或基于丙烯的共聚物,它可以在力作用下被延伸或拉伸到其原始长度的至少 100% (即,其原始长度的两倍),并在移除该力后,迅速地 (例如,在 5 秒内) 恢复到其近似原始尺寸。

[0030] 本文所使用的“基于乙烯的塑性体”是指具有 $0.850-0.920\text{g}/\text{cm}^3$, 优选 $0.86-0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度和大于或等于 40°C 的差示扫描量热法 (DSC) 熔点的基于乙烯的共聚物。

[0031] 本文所使用的术语“基于丙烯的塑性体”是指具有以下性能组中至少一组的均聚物、共聚物或聚合物共混物:

[0032] $0.850-0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度, $40-160^\circ\text{C}$ 的 DSC 熔点和 $2-100\text{dg}/\text{min}$ 的 MFR;

[0033] 包括大约 75wt% - 大约 96wt% 丙烯, 大约 4-25wt% 乙烯并具有 $0.850-0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的丙烯 - 乙烯共聚物;

[0034] 不超过 2100MPa 的挠曲模量和至少 300% 的伸长率;

[0035] 全同立构的立构规整度, 大约 84-93wt% 丙烯, 大约 7-16wt% 乙烯, 大约 $42-85^\circ\text{C}$ 的 DSC 熔点, 小于 $75\text{J}/\text{g}$ 的熔化热, 大约 2% -65% 的结晶度和大约 2.0-3.2 的分子量分布;

[0036] 包含至少一种聚合物 (A) 和至少一种聚合物 (B) 的聚合物共混物, 聚合物 (A) 占该共混物的大约 60-98wt%, 聚合物 (A) 包含大约 82-93wt% 衍生自丙烯的单元和大约 7-18wt% 衍生自选自乙烯和不同于乙烯的不饱和单体的共聚单体的单元, 聚合物 (A) 可以进一步表征为包含可结晶丙烯序列, 聚合物 (B) 包含不同于聚合物 (A) 的全同立构热塑性聚合物; 和

[0037] 包含至少一种聚合物 (A) 和至少一种聚合物 (B) 的聚合物共混物, 聚合物 (A) 占该共混物的大约 60-98wt%, 聚合物 (A) 包含大约 65-96wt% 衍生自丙烯的单元和大约 4-35wt% 衍生自选自乙烯和不同于乙烯的不饱和单体的共聚单体的单元, 聚合物 (A) 可以进一步表征为包含可结晶丙烯序列, 聚合物 (B) 包含不同于聚合物 (A) 的全同立构热塑性聚合物。

[0038] 本文所使用的术语“立构规整”是指在聚丙烯或共混物的聚丙烯连续相, 例如抗冲共聚物 (不算任何其它单体例如乙烯) 中主要数量 (例如大于 80%) 的丙烯残基具有相同的 1,2-插入并且侧甲基的立体化学取向是相同的 (内消旋或外消旋)。

[0039] 优选地, 基于丙烯的塑性体可以是或包括乙烯 - 丙烯 (EP) 无规共聚物、乙烯 - 丙烯 - 丁烯 (EPB) 无规三元共聚物、多相无规共聚物、丁烯聚合物、金属茂聚丙烯、基于丙烯或基于乙烯的弹性体和 / 或基于乙烯的塑性体或它们的组合。在优选的实施方案中, 基于丙烯的塑性体具有 $0.850-0.920\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度, $40-160^\circ\text{C}$ 的 DSC 熔点和 $2-100\text{dgrams}/\text{min}$ 的 MFR。更优选, 基于丙烯的塑性体可以是 VI STAMAXX™ 等级的聚合物 (可从 ExxonMobil Chemical Company of Baytown, TX 商购)。优选的 VISTAMAXX™ 等级是 VM6100 和 VM3000。或者, 基于丙烯的塑性体可以是适合的 VERSIFY™ 等级聚合物 (可从 The Dow Chemical Company of Midland, Michigan 商购), Basell CATALLOY™ 树脂例如 ADFLEX™ T100F、SOFTTELL™ Q020F、CLYRELL™ SM 1340 (可从 Basell Polyolefins of The Netherlands 商购), PB (丙烯 - 丁烯 -1) 无规共聚物例如 Basell PB8340 (可从 Basell Polyolefins of

The Netherlands 商购), BorealisBORSOFT™ SD233CF (可从 Borealis of Denmark 商购), EXCEED™1012CA 和 1018CA 金属茂聚乙烯, EXACT™5361、4049、5371、8201、4150、3132 基于乙烯的塑性体, EMCC 3022.32 低密度聚乙烯 (LDPE) (可从 ExxonMobil Chemical Company of Baytown, TX 商购), TotalPolypropylene 3371 聚丙烯均聚物 (可从 Total Petrochemicals of Houston, TX 商购) 和 TPP 7500 C2C3C4 三元共聚物 (可从 JapanPolypropylene Corporation of Japan 商购)。

[0040] 在一个或多个实施方案中, 基于丙烯的塑性体可以是丙烯-乙烯共聚物并且第一粘结层可以在第一粘结层中包括至少 10wt% 基于丙烯的塑性体, 优选在第一粘结层中包括至少 25wt% 基于丙烯的塑性体, 更优选在第一粘结层中包括至少 50wt% 基于丙烯的塑性体, 最优选在第一粘结层中包括至少 90wt% 基于丙烯的塑性体。在一些优选的实施方案中, 第一粘结层可以包括大约 100wt% 基于丙烯的塑性体。

[0041] 在一个或多个实施方案中, 基于丙烯的塑性体具有 75-96wt%, 优选 80-95wt%, 更优选 84-94wt%, 最优选 85-92wt% 的丙烯含量, 和 4-25wt%, 优选 5-20wt%, 更优选 6-16wt%, 最优选 8-15wt% 的乙烯含量。

[0042] 基于丙烯的塑性体可以具有 0.850-0.920g/cm³, 更优选 0.850-0.900g/cm³, 最优选 0.870-0.885g/cm³ 的密度。

[0043] 基于丙烯的塑性体的 DSC 熔点可以为 40°C -160°C, 更优选 60°C -120°C。最优选地, DSC 熔点可以在 100°C 以下。

[0044] 在一个或多个实施方案中, 基于丙烯的塑性体具有 2-100dgrams/min, 优选 5-50dgrams/min, 更优选 5-25dgrams/min, 最优选 5-10dgrams/min 的 MFR。

[0045] 基于丙烯的塑性体可以具有 7.0 以下, 优选 1.8-5.0, 更优选 2.0 到 3.2, 最优选小于或等于 3.2 的分子量分布 (MWD)。

[0046] 基于丙烯的塑性体可以具有优选不超过 2100MPa, 更优选不超过 1500MPa, 最优选 20MPa-700MPa 的挠曲模量。

[0047] 基于丙烯的塑性体的伸长率可以是至少 300%, 更优选至少 400%, 甚至更优选至少 500%, 最优选大于 1000%。在一些情形下, 2000% 或更高的伸长率是可能的。

[0048] 基于丙烯的塑性体的熔化热可以小于 75J/g, 小于 60J/g, 小于 55J/g, 小于 50J/g 或小于 45J/g。

[0049] 在一个或多个实施方案中, 基于丙烯的塑性体可以具有全同立构的立构规整结晶度。在其它实施方案中, 基于丙烯的塑性体具有 2% -65% 的结晶度。

[0050] 基于丙烯的塑性体可以经由单中心催化剂聚合方法制备。在一个或多个实施方案中, 单中心催化剂包含钨。

[0051] 芯层可以包括一种或多种附加的聚合物。当存在一种或多种附加的聚合物时, 基于丙烯的塑性体可以按芯层的至少大约 25wt% - 大约 75wt% 的量存在。基于丙烯的塑性体的小于 25wt% (例如, 10wt%) 或大于 75wt% (例如, 90wt% 或更多) 的量也是可允许的, 这取决于多层膜产品的所需性能。所述任选的附加聚合物可以包括一种或多种 C2-C8 均聚物、共聚物或三元共聚物。

[0052] 在一个优选的实施方案中, 芯层可以是 iPP 均聚物。适合的 iPP 的实例是 ExxonMobil PP4712E1 (可从 ExxonMobil Chemical Company of Baytown, TX 商购)。另一种

适合的 iPP 可以是 Total Polypropylene 3371 (可从 Total Petrochemicals of Houston, TX 商购)。HCPP 的实例可以是 Total Polypropylene 3270 (可从 Total Petrochemicals of Houston, TX 商购)。

[0053] 本领域普通技术人员应当理解,具有大约 89–99% 的全同立构规整度的全同立构聚丙烯均聚物可以被认为是所谓的标准膜等级全同立构聚丙烯或高度结晶聚丙烯。标准、膜等级全同立构聚丙烯具有大约 89% – 大约 93% 的全同立构的立构规整度。高度结晶聚丙烯 (HCPP) 具有大于大约 93% 的全同立构的立构规整度。HCPP 显示比标准膜等级全同立构聚丙烯更高的劲度、表面硬度、在更高温度下的更低挠曲和更好的蠕变性。关于 HCPP 的更多信息 (包括它们的制备方法) 公开在美国专利号 5,063,264 中。可商购的 HCPP 包括 Amoco 9117 和 Amoco 9119 (可以从 Amoco Chemical Co. of Chicago, Ill. 获得), 和 Chisso HF5010 和 Chisso XF2805 (可以从 Chisso Chemical Co., Ltd. of Tokyo, Japan 获得)。适合的 HCPP 也可从欧洲的 Solvay 商购。

[0054] 立构规整度可以通过 IR 光谱根据 " Integrated Infrared Band Intensity Measurement of Stereoregularity in Polypropylene, " J. L. Koenig 和 A. Van Roggen, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9, pp. 359–367 (1965) 和 " Chemical Microstructure of Polymer Chains " , Jack L. Koenig, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto 中给出的程序测定。或者,可以通过十氢化萘 (萘烷) 溶解度或核磁共振谱 (NMR), 例如 ^{13}C NMR 谱使用内消旋五单元组测定立构规整度。

[0055] 孔蚀剂

[0056] 适合的孔蚀剂 (亦称空隙引发添加剂) 可以包括任何适合的有机或无机材料,该有机或无机材料在双轴取向温度下与芯层的聚合物材料 (一种或多种) 不相容,以产生不透明膜。适合的空隙引发剂的实例包括但不限于聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚酰胺例如尼龙、环状烯烃共聚物、实心或中空的预成型玻璃球、金属珠粒或球体、陶瓷球、碳酸钙、滑石、白垩或它们的组合。

[0057] 孔蚀也可以通过 β -孔蚀引入,其包括产生聚丙烯的 β 型晶体并将至少一些 β 晶体转化成 α 型聚丙烯晶体并产生在该转化之后残留的小空隙。芯层的优选的 β 孔蚀实施方案可以包括 β 结晶成核剂。可以使用基本上任何 β 结晶成核剂 (" β 成核剂 ")。空隙引发颗粒的平均直径通常可以为大约 0.1–10 微米。美国专利 5,691,043 含有可以使用的孔蚀剂的更详细论述。

[0058] 粘结层

[0059] 在一个或多个实施方案中,粘结层可以包括一种或多种烃类树脂和任一种或多种上文和 / 或下文描述的聚合物。烃类树脂可以按至多大约 90wt% 的量存在,基于粘结层的总重量。在一个或多个实施方案中,烃类树脂的范围可以从大约 10wt%, 20wt% 或 30wt% 的下限到大约 40wt%, 50wt% 或 60wt% 的上限,基于粘结层的总重量。在一个或多个实施方案中,烃类树脂的范围可以从大约 12wt%, 17wt% 或 23wt% 的下限到大约 35wt%, 40wt% 或 45wt% 的上限,基于粘结层的总重量。

[0060] 烃类树脂可以是低分子量、氢化的烃,它与芯层的聚烯烃 (一种或多种) 相容并为膜性能提供所需的提高。烃类树脂可以具有小于大约 5,000, 例如,小于大约 2,000, 例如大

约 500- 大约 1,000 的数均分子量。

[0061] 烃类树脂可以是天然或合成的烃类树脂。优选地, 烃类树脂具有小于 200°C 的软化点。在一个或多个实施方案中, 软化点可以为大约 60°C - 大约 180°C。在一个或多个实施方案中, 软化点的范围可以从大约 60°C, 70°C 或 80°C 的下限到大约 160°C, 170°C 或 180°C 的上限。在一个或多个实施方案中, 软化点可以为大约 100°C - 大约 150°C, 大约 120°C - 大约 145°C 或大约 125°C - 大约 140°C。在一个或多个实施方案中, 烃类树脂的软化点小于 165°C, 160°C, 155°C, 150°C, 145°C, 140°C, 130°C, 120°C, 110°C, 100°C, 90°C, 80°C, 70°C 或 60°C。

[0062] 适合的烃类树脂包括, 但不限于石油树脂、萘烯树脂、苯乙烯树脂和环戊二烯树脂。在一个或多个实施方案中, 烃类树脂可以选自脂族烃类树脂, 氢化脂族烃类树脂, 脂族 / 芳族烃类树脂, 氢化脂族芳族烃类树脂, 环脂族烃类树脂, 氢化环脂族树脂, 环脂族 / 芳族烃类树脂, 氢化环脂族 / 芳族烃类树脂, 氢化芳族烃类树脂, 多萘树脂, 萘烯 - 酚树脂, 松香和松香酯, 氢化松香和松香酯和它们的组合。

[0063] 可以适合于本文所述用途的烃类树脂包括 EMPR 120、104、111、106、112、115、EMFR 100 和 100A、ECR-373 和 ESCOREZ[®] 2101、2203、2520、5380、5600、5618、5690 (可从 ExxonMobil Chemical Company of Baytown, TX 商购); ARKON[™] M90、M100、M115 和 M135 和 SUPER ESTER[™] 松香酯 (可从 Arakawa Chemical Company of Japan 商购); SYLVARES[™] 苯酚改性苯乙烯、甲基苯乙烯树脂、苯乙烯化萘烯树脂、ZONATAC[™] 萘烯芳族树脂和萘烯酚醛树脂 (可从 Arizona Chemical Company of Jacksonville, FL 商购); SYLVATAC[™] 和 SYLVALITE[™] 松香酯 (可从 Arizona Chemical Company of Jacksonville, FL 商购); NORSOLENE[™] 脂族芳族树脂 (可从 Cray Valley of France 商购); DERTOPHENE[™] 萘烯酚醛树脂 (可从 DRT Chemical Company of Landes, France 商购); EASTOTAC[™] 树脂、PICCOTAC[™] C₅/C₉ 树脂、REGALITE[™] 和 REGALREZ[™] 芳族和 REGALITE[™] 环脂族 / 芳族树脂 (可从 Eastman Chemical Company of Kingsport, TN 商购); WINGTACK[™] ET 和 EXTRA[™] (可从 Sartomer of Exton, PA 商购); FORAL[™]、PENTALYN[™] 和 PERMALYN[™] 松香和松香酯 (可从 Hercules, 现在的 Eastman Chemical Company of Kingsport, TN 商购); QUINTONE[™] 酸改性 C₅ 树脂、C₅/C₉ 树脂, 和酸改性 C₅/C₉ 树脂 (可从 Nippon Zeon of Japan 商购); 和 LX[™] 混合芳族 / 环脂族树脂 (可从 Neville Chemical Company of Pittsburgh, PA 商购); CLEARON[™] 氢化萘烯芳族树脂 (可从 Yasuhara of Japan 商购); 和 PICCOLYTE[™] (可从 Loos & Dilworth, Inc. of Bristol, PA 商购)。其它适合的烃类树脂可以参见美国专利 5,667,902, 引入本文供参考。上述实例仅是说明性的并且决不是限制性的。

[0064] 用于所述膜的优选的烃类树脂包括饱和脂环族树脂。如果使用, 此类树脂可以具有 85-140°C, 或优选 100-140°C 的通过环球技术测量的软化点。适合的, 可商购的饱和脂环族树脂的实例是 ARKON-P[®] (可从日本的 Arakawa Forest Chemical Industries, Ltd. 商购)。美国专利 5,667,902 含对烃类树脂的更完全论述。

[0065] 表皮层

[0066] 在一个或多个实施方案中, 表皮层可以包括上述的任一种或多种聚烯烃。在一个或多个实施方案中, 表皮层可以包括乙烯、丙烯和丁烯的共聚物或三元共聚物。在一些优选的实施方案中, 表皮层可以包括至少一种选自丙烯均聚物、乙烯 - 丙烯共聚物、丁烯均聚物和共聚物、乙烯 - 丙烯 - 丁烯 (EPB) 三元共聚物、乙烯 - 乙酸乙烯酯 (EVA)、金属茂催化的丙

烯均聚物和它们的组合的聚合物。适合的 EPB 三元共聚物的实例可以是 Chisso 7794 (可从日本的 Chisso Corporation 商购)。

[0067] 可热封共混物可以用于提供表皮层。因此,连同上面给出的表皮层聚合物一起还可以有例如,其它聚合物,例如聚丙烯均聚物,例如可以相同或不同于芯层的 iPP 的聚丙烯均聚物。表皮层可以另外或备选地包括选自乙烯-丙烯无规共聚物、LDPE、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE) 和它们的组合的材料。

[0068] 每个表皮层的厚度可以是相同或不同的,并且可以为大约 0.10-7.0 微米,优选大约 0.10-4 微米,最优选大约 0.10-3 微米。在一个或多个实施方案中,表皮层厚度可以为大约 0.10-2 微米,0.10-1 微米或 0.10-0.50 微米。每个表皮层可以具有大约 0.5- 大约 2 微米,大约 0.5- 大约 3 微米,或大约 1- 大约 3.5 微米的厚度。

[0069] 添加剂

[0070] 在一个或多个实施方案中,一种或多种添加剂可以存在于多层膜的任一个或多个层中。适合的添加剂可以包括,但不限于不透明剂、颜料、着色剂、孔蚀剂、滑爽剂、抗氧化剂、防雾剂、抗静电剂、抗粘连剂、填料、湿气阻隔添加剂、气体阻隔添加剂和它们的组合。这些添加剂可以按有效量使用,该有效量取决于所要求的物理或阻隔性能变化。

[0071] 适合的不透明剂、颜料或着色剂的实例包括但不限于氧化铁、炭黑、铝、二氧化钛 (TiO_2)、碳酸钙 (CaCO_3)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、滑石、 β 成核剂和它们的组合。

[0072] 滑爽剂可以包括高级脂族酸酰胺、高级脂族酸酯、蜡、硅油和金属皂。此类滑爽剂可以按 0.1wt% -2wt% 的量使用,基于可以将它添加到其中的层的总重量。可以用于本发明的滑爽添加剂的实例可以是芥酸酰胺。

[0073] 非迁移性滑爽剂可以特别用于一个或多个表皮层中。非迁移性滑爽剂可以包括聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。非迁移性滑爽剂可以具有大约 0.5-8 微米,或 1-5 微米或 2-4 微米的平均颗粒尺寸,这取决于层厚度和所需滑爽性能。或者,非迁移性滑爽剂,例如 PMMA 中的颗粒的尺寸可以大于含该滑爽剂的表皮层的厚度的 20%,或大于该表皮层厚度的 40%,或大于该表皮层厚度的 50%。此类非迁移性滑爽剂的颗粒的尺寸还可以比该表皮层厚度大至少 10%,或比表皮层厚度大至少 20%,或比该表皮层厚度大至少 40%。加以考虑的是大体上球形的颗粒状非迁移性滑爽剂,包括 PMMA 树脂,例如 EPOSTAR™ (可从日本的 Nippon Shokubai Co., Ltd. 商购)。还已知存在适合的材料的其他商业源。非迁移性是指这些颗粒一般不按迁移性滑爽剂的方式改变在整个薄膜层中的位置。还考虑常规的粘度为 10,000-2,000,000 厘沱的聚二烷基硅氧烷,例如硅油或胶料添加剂。

[0074] 适合的抗氧化剂可以包括酚类抗氧化剂,例如 IRGANOX® 1010 (可从瑞士的 Ciba-Geigy Company 商购)。此种抗氧化剂一般可以按 0.1wt% -2wt% 的量使用,基于可以将它添加到其中的层 (一个或多个) 的总重量。

[0075] 抗静电剂可以包括碱金属磺酸盐、聚醚改性聚二有机硅氧烷、聚烷基苯基硅氧烷和叔胺。此类抗静电剂可以按大约 0.05wt% -3wt% 的量使用,基于所述层 (一个或多个) 的总重量。

[0076] 适合的抗粘连剂的实例可以包括基于二氧化硅的产品例如 SYLOBLOC® 44 (可从 Grace Davison Products of Columbia, MD 商购)、PMMA 颗粒例如 EPOSTAR™ (可从日本的 Nippon Shokubai Co., Ltd. 商购) 或聚硅氧烷例如 TOSPEARL (可从 GE Bayer Silicones of

Wilton, CT 商购)。此种抗粘连剂可以包括以下有效量：可以将它添加到其中的层（一个或多个）的重量的至多大约 3000ppm。

[0077] 适合的填料可以包括细分散的无机固体材料例如二氧化硅、热解法二氧化硅、硅藻土、碳酸钙、硅酸钙、硅酸铝、高岭土、滑石、膨润土、粘土和纸浆。

[0078] 适合的湿气和气体阻隔添加剂可以包括有效量的低分子量树脂、烃类树脂，尤其是石油树脂、苯乙烯树脂、环戊二烯树脂和萘烯树脂。

[0079] 任选地，一个或多个表皮层可以按 2-15wt% 的量与蜡配混或涂有含蜡涂层，以便润滑，基于表皮层的总重量。可用于热塑性膜的任何常规蜡，例如，但不限于 Carnauba™ 蜡（可从 Michelman Corporation of Cincinnati, OH 商购）可以被考虑。

[0080] 表面处理

[0081] 可以将多层膜结构的任何层的外表面之一或两个进行表面处理以提高表面能以使该膜能接受金属化、涂料、印刷油墨和 / 或层压。可以根据本领域中已知的方法之一进行表面处理，包括电晕放电、火焰、偏振火焰 (polarized flame)、等离子体、化学处理或任何两种或更多种的组合。

[0082] 在一个或多个实施方案中，膜的外表面之一或两个，例如表皮层（一个或多个）可以被金属化或涂覆。可以使用常规方法，例如物理、化学或真空金属化技术通过沉积金属层例如铝、铜、银、铬或它们的混合物将此类表面金属化。适合的涂料可以包括丙烯酸类聚合物，例如乙烯丙烯酸 (EAA)、乙烯丙烯酸甲酯共聚物 (EMA)、聚偏二氯乙烯 (PVdC)、聚（乙烯基）醇 (PVOH) 和 EVOH。优选通过乳液涂覆技术施涂涂料，但是也可以通过共挤出和 / 或层压施加。

[0083] 适合于用于多层膜的 PVdC 涂料是迄今用作膜制造操作中的涂料的已知的 PVdC 组合物中的任一种，例如美国专利 4, 214, 039、美国专利 4, 447, 494、美国专利 4, 961, 992、美国专利 5, 019, 447 和美国专利 5, 057, 177 中描述的 PVdC 材料中的任一种，这些文献引入本文供参考。

[0084] 适合于用于多层膜发明的已知的基于乙烯基醇的涂料，例如 PVOH 和 EVOH 包括 VINOL™ 125 或 VINOL™ 325（都可从 Air Products, Inc. of Allentown, PA 商购）。其它 PVOH 涂料在美国专利 5, 230, 963 中进行了描述，引入本文供参考。

[0085] 在施涂涂料组合物或面涂料到外表面上之前，可以如所述那样处理待涂覆的表面以提高它的表面能。例如，可以使用火焰处理、等离子体、电晕放电、膜氯化（例如，让膜表面暴露在气态氯下）、用氧化剂例如铬酸处理、热空气或蒸汽处理、火焰处理等处理膜。虽然任何这些技术可以有效用来预处理膜表面，但是通常优选的方法可以是电晕放电，即包括将膜表面暴露到高压电晕放电中同时让该膜在一对间隔的电极之间穿过的电子处理方法。在膜表面的处理之后，然后将涂料组合物施涂到其上。

[0086] 在一个或多个实施方案中，可以将底漆涂料作为面涂料施加到基材（例如，多层膜）的一个或多个表面上。可以在施涂本文所述的涂料组合物之前或在施加另一个面涂料之前将底漆施加于表面上。当可以将施加底漆时，可以通过上述方法之一将基材进行表面处理。在另一个实施方案中，可以将底漆涂料添加到所述涂料组合物中的任一种上。

[0087] 此类底漆材料是本领域中公知的并且包括，例如，环氧树脂和聚（乙烯亚胺）(PEI) 材料。美国专利 3, 753, 769、美国专利 4, 058, 645 和美国专利 4, 439, 493（各自引入

本文供参考)公开了此类底漆的应用和施加。底漆为与随后施涂的涂料组合物的全面和可靠粘结提供总体粘合活性表面并且可以通过常规溶液涂覆手段,例如,通过辊涂施加于基材上。

[0088] 膜结构

[0089] 为了便于不同膜结构的论述,本文使用以下符号表示法。膜的每个层表示为不同字母,例如 A、B、C、D、E 等,这取决于相异层的数目。当膜包括多于一个层例如多于一个 A 层时,为 A 符号增补一个或多个上撇号('、"、"' 等)(即 A'、A" 等)以表示相同类型的层(常规的或本发明的),它们可以相同或在一种或多种性能,例如化学组成、密度、熔体指数、厚度等(在本文所限定的这些参数范围内)方面不同。最后,相邻层的符号通过斜杠(/)隔离。使用这种符号表示法,三层膜可以表示为 A/B/A 或 A/C/A。类似地,交替的常规/本发明层的五层膜将表示为 A/B/A' /B' /A"。除非另有说明,层的左至右或右至左顺序无关紧要,上撇号的顺序也无关紧要;例如 A/B 膜相当于 B/A 膜, A/A' /B/A" 膜相当于 A/B/A' /A" 膜。当多层膜具有两个或更多个相同层,例如两个或更多个 B 层时,B 层可以相同,或可以在厚度、化学组成、密度、熔体指数、CDBI、MWD、使用的添加剂或其它性能方面不同。

[0090] 膜的每个层的厚度,和整个膜的厚度不受特别限制,但是根据膜的所需性能确定。各个膜层可以具有大约 1-1000 微米(μm),更通常大约 5-100 μm 的厚度。典型的膜可以具有 10-50 μm 的总厚度。在一个或多个实施方案中,膜厚度可以为大约 0.5 μm -250 μm 。在一个或多个实施方案中,膜厚度的范围可以从大约 10, 50 或 100 μm 的下限至大约 120, 150 或 200 μm 。在一个或多个实施方案中,膜厚度可以为大约 25 μm - 大约 50 μm 。

[0091] 在一个或多个实施方案中,可以使用具有以下示例性结构中任一种的多层膜:

[0092] (a) 双层膜,例如 A/B 和 B/B' ;

[0093] (b) 三层膜,例如 A/B/A'、A/A' /B、A/B/B'、B/A/B'、B/B' /B"、A/B/A 和 A/C/A ;

[0094] (c) 四层膜,例如 A/A' /A" /B、A/A' /B/A"、A/A' /B/B'、A/B/A' /B'、A/B/B' /A'、B/A/A' /B'、A/B/B' /B"、B/A/B' /B" 和 B/B' /B" /B" ' ;

[0095] (d) 五层膜,例如 A/A' /A" /A" ' /B、A/A' /A" /B/A" '、A/A' /B/A" /A" '、A/A' /A" /B/B'、A/A' /B/A" /B'、A/A' /B/B' /A"、A/B/A' /B' /A"、A/B/A' /A" /B、B/A/A' /A" /B'、A/A' /B/B' /B"、A/B/A' /B' /B"、A/B/B' /B" /A'、B/A/A' /B' /B"、B/A/B' /A' /B"、B/A/B' /B" /A'、A/B/B' /B" /B" '、B/A/B' /B" /B" '、B/B' /A/B" /B" '、B/B' /B" /B" ' /B" " 和 A/B/C/B/A ;和具有六、七、八、九或更多层的膜的类似结构。不言而喻的是,可以使用还具有更多层的膜。

[0096] 制备膜

[0097] 可以通过许多公知的挤出或共挤出技术形成膜。常用的吹塑、展幅(tentered)或流延膜技术中的任一种是适合的。例如,在流延膜工艺中,可以将树脂组合物以熔融状态挤出穿过扁平模头,然后冷却而形成膜。或者,可以将组合物以熔融状态挤出穿过环形模头,然后吹塑并冷却而形成管状吹塑膜,它然后可以经轴向纵割并展开而形成平坦膜。本发明的膜可以是非取向的、单轴取向的或双轴取向的。膜的物理性能可以不同于聚合物或聚合物共混物的那些,这取决于所使用的成膜技术。

[0098] 在一个或多个实施方案中,多层膜可以是单轴或双轴取向的。沿挤出的方向取向称为纵向(MD)取向。与挤出方向垂直的取向称为横向(TD)取向。取向可以通过首先沿 MD 接着沿 TD 取向将膜进行拉伸或牵引来进行。在膜挤出工艺之后,也可以通过展幅机机架取向(tenter-frame orientation)再次沿一个或两个方向将吹塑膜或流延膜取向。取向可以是顺次或同时的,这取决于所需的膜特征。优选的取向比可以大致是纵向挤出宽度的大约 3- 大约 6 倍,和横向挤出宽度的大约 4- 大约 10 倍。典型的商业取向工艺是 BOPP 展幅机工艺、吹塑膜和 LISIM 技术。

[0099] 对于多层膜,可以将形成每个层的材料共挤出穿过共挤出进料段和模头组件以产生具有两个或更多个粘附在一起但是组成不同的层的膜。共挤出可以适应于流延膜或吹塑膜工艺。也可以通过将如上所述制备的两个或更多个单层膜结合以形成多层膜。所得的多层膜的总厚度可以根据所需应用变化。大约 5-100 μm ,更通常大约 10-50 μm 的总膜厚度适合于大多数应用。本领域技术人员将领会可以根据所需最终用途性能、所使用的树脂或共聚物、设备生产能力及其它因素调节多层膜的各个层的厚度。

[0100] 膜性能

[0101] 根据本发明的膜显示令人意外的且有利的应力-应变和阻隔性能连同独特的不透明性。这种膜的某些独特的性能在下面进行更详细描述。

[0102] 在一个或多个实施方案中,膜可以具有大约 0.1 密耳-大约 70 ;大约 0.3 密耳-大约 55 ;大约 0.5 密耳-大约 30 ;或大约 1 密耳-大约 10 的光学量规(optical gauge)。光学量规可以使用本领域中已知的任何方法或仪器,例如激光测微计测量。例如,可以使用可以从 BetaLaserMike USA 获得的 Beta LaserMike 型号 283-20 测量光学量规。

[0103] 在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D882-97 测量的沿纵向大约 50kpsi- 大约 1,000kpsi 和沿横向大约 100kpsi- 大约 1,000kpsi 的弹性模量。在一个或多个实施方案中,膜可以具有沿纵向大约 75kpsi- 大约 700kpsi 和沿横向大约 150kpsi- 大约 800kpsi 的弹性模量。在一个或多个实施方案中,膜可以具有沿纵向大约 100kpsi- 大约 500kpsi 和沿横向大约 200kpsi- 大约 700kpsi 的弹性模量。

[0104] 在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D882-97 测量的沿纵向大约 10%- 大约 500%和沿横向大约 50%-600%的伸长率。在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D882-97 测量的沿纵向大约 25%- 大约 370%和沿横向大约 75%-450%的伸长率。在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D882-97 测量的沿纵向大约 50%- 大约 200%和沿横向大约 100%-300%的伸长率。

[0105] 在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D882-97 测量的沿纵向大约 2kpsi- 大约 40kpsi 和沿横向大约 3kpsi- 大约 40kpsi 的极限拉伸强度。在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D882-97 测量的沿纵向大约 4kpsi- 大约 30kpsi 和沿横向大约 4kpsi- 大约 30kpsi 的极限拉伸强度。在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D882-97 测量的沿纵向大约 6kpsi- 大约 20kpsi 和沿横向大约 6kpsi- 大约 20kpsi 的极限拉伸强度。

[0106] 在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM 6125-97 测量的沿纵向大约 3mg- 大约 20mg 和沿横向大约 5mg- 大约 20mg 的 Gurley 劲度。

[0107] 在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM F1249 测量的小于 15.0g/m²/天

/25 μm 的用水蒸气透过速率 (WVTR) 来量度的渗透性。在一个或多个实施方案中, WVTR 小于 $10\text{g}/\text{m}^2/\text{天}/25\ \mu\text{m}$ 。在一个或多个实施方案中, WVTR 小于 $5\text{g}/\text{m}^2/\text{天}/25\ \mu\text{m}$ 。

[0108] 在一个或多个实施方案中,膜可以具有根据 ASTM D1003 测量的小于 35% 的透光率。在一个或多个实施方案中,透光率小于 30%。在一个或多个实施方案中,透光率小于 25%。

[0109] 应用

[0110] 本文描述的膜存在许多潜在应用。这些膜可以通过许多熟知的切割、纵切和 / 或重绕技术中任一种制成其它型材,例如带子和标签。它们可用作拉伸、密封或取向膜。

[0111] 典型的应用包括:包装,例如捆束、包装和单元化包括各种食品的各种产品,地毯卷材,液体容器和各种类似的通常用集装箱装和 / 或放在托板上用于装运、储存和 / 或陈列的商品;挠性食品包装,包括冷冻食品包装;袋子,例如垃圾袋和衬里、工业衬里、装运包和生产袋;和表面保护应用(有或者没有拉伸),例如在制造、运送等期间用于表面的临时保护。

[0112] 其它实施方案包括:

[0113] A. 多层白色不透明膜,包括:

[0114] 至少两个表皮层;

[0115] 包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少一个粘结层;和

[0116] 包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的至少一个芯层,

[0117] 其中所述粘结层按足以将所述膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率 (WVTR) 降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

[0118] B. 实施方案 A 的多层白色不透明膜,其中所述粘结层按与相同但不含所述一种或多种烃类树脂的膜相比足以将所述膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率 (WVTR) 降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

[0119] C. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,包括:各自包含一种或多种聚烯烃的至少两个表皮层;

[0120] 包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少一个粘结层;和

[0121] 按足以提供具有 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 或更低的密度的多层白色不透明膜的量包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的芯层,

[0122] 其中所述粘结层按足以将所述膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率 (WVTR) 降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

[0123] D. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述表皮层和芯层的一种或多种聚烯烃是相同或不同的。

[0124] E. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述表皮层和芯层的一种或多种聚烯烃各自包含至少 50wt% 丙烯单元。

[0125] F. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述芯层的一种或多种聚烯烃包含具有多于 95% 全同立构丙烯序列的聚丙烯。

[0126] G. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述膜的 WVTR 为大约 $5.0\text{g}^2/\text{天}/25\ \mu\text{m}$ 或更低。

[0127] H. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述一种或多种烃类树脂的量为

大约 10wt% - 大约 90wt%。

[0128] I. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述膜的密度小于 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0129] J. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述芯层的共混物包含大约 50wt% 一种或多种聚烯烃和大约 50wt% 一种或多种孔蚀剂。

[0130] K. 上述任一实施方案的多层白色不透明膜,其中所述多层白色不透明膜具有大约 10 微米或更多的厚度。

[0131] L. 多层白色不透明膜,包括:

[0132] 各自包含聚丙烯的至少两个表皮层;

[0133] 包含 50wt% 或更少的一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少一个粘结层;和

[0134] 按足以提供具有 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 或更低的密度的多层白色不透明膜的量包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的芯层。

[0135] M. 实施方案 L 的多层白色不透明膜,其中所述表皮层包含相同或不同的一种或多种聚烯烃。

[0136] N. 实施方案 L 或 M 的多层白色不透明膜,其中所述表皮层和芯层的一种或多种聚烯烃各自包含至少 50wt% 丙烯单元。

[0137] O. 实施方案 L 至 N 中任一项的多层白色不透明膜,其中所述芯层的一种或多种聚烯烃包含具有多于 95% 全同立构丙烯序列的聚丙烯。

[0138] P. 实施方案 L 至 O 中任一项的多层白色不透明膜,其中所述膜的 WVTR 为大约 $5.0\text{gm}^2/\text{天}/25\mu\text{m}$ 或更低。

[0139] Q. 实施方案 L 至 P 中任一项的多层白色不透明膜,其中所述一种或多种烃类树脂的量为大约 10wt% - 大约 25wt%。

[0140] R. 实施方案 L 至 Q 中任一项的多层白色不透明膜,其中所述膜的密度小于 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0141] S. 实施方案 L 至 R 中任一项的多层白色不透明膜,其中所述芯层的共混物包含大约 50wt% 一种或多种聚烯烃和大约 50wt% 一种或多种孔蚀剂。

[0142] T. 实施方案 L 至 S 中任一项的多层白色不透明膜,其中所述多层白色不透明膜具有大约 10 微米或更多的厚度。

[0143] U. 多层白色不透明膜,包括:

[0144] 各自包含聚丙烯的至少两个表皮层;

[0145] 各自包含 50wt% 或更少的一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂的至少两个粘结层;和

[0146] 按足以提供以下多层白色不透明膜的量包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物的芯层:具有 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 或更低的密度和所述膜的通过 ASTM F1249 测量的大约 $5.0\text{gm}^2/\text{天}/25\mu\text{m}$ 或更低的水蒸气透过速率 (WVTR),其中所述芯层布置在所述至少两个粘结层之间。

[0147] V. 实施方案 U 的多层白色不透明膜,其中所述表皮层进一步包含相同或不同的一种或多种聚烯烃。

[0148] W. 实施方案 U 或 V 的多层白色不透明膜,其中所述表皮层和芯层的一种或多种聚

烯烃各自包含至少 50wt% 丙烯单元。

[0149] X. 实施方案 U 至 W 中任一项的多层白色不透明膜, 其中所述芯层的一种或多种聚烯烃包含具有多于 95% 全同立构丙烯序列的聚丙烯。

[0150] Y. 实施方案 U 至 X 中任一项的多层白色不透明膜, 其中所述膜的密度小于 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0151] Z. 实施方案 U 至 Y 中任一项的多层白色不透明膜, 其中所述芯层的共混物包含大约 50wt% 一种或多种聚烯烃和大约 50wt% 一种或多种孔蚀剂。

[0152] AA. 多层白色不透明膜的制造方法, 包括:

[0153] 将芯层、在该芯层两侧上的至少一个粘结层和在该粘结层上的至少一个表皮层共挤出以提供多层膜, 其中每个表皮层包含一种或多种聚烯烃, 每个粘结层包含一种或多种软化点小于 165°C 的烃类树脂; 所述芯层包含一种或多种聚烯烃和一种或多种孔蚀剂的共混物;

[0154] 沿第一方向将该多层膜取向以提供单轴取向膜;

[0155] 沿第二方向将该单轴取向膜取向以提供双轴取向膜; 和

[0156] 使该双轴取向膜孔蚀以提供具有 $0.75\text{g}/\text{cm}^3$ 或更低的密度的多层白色不透明膜,

[0157] 其中所述粘结层按足以将所述膜的通过 ASTM F1249 测量的水蒸气透过速率 (WVTR) 降低至少 10% 的量包含所述一种或多种烃类树脂。

实施例

[0158] 可以参照以下非限制性实施例进一步描述上述论述。下面提供了五种样品膜 (实施例 1-5)。每种膜是下表 1 中指出的三层 (A/C/A) 结构或五层 (A/B/C/B/A) 结构。

[0159] 实施例 1 是不包含烃类树脂的对比实施例。实施例 2 和 3 也是对比实施例, 但是各自在芯层 ("C" 层) 中具有烃类树脂。实施例 4 和 5 各自根据所述一个或多个实施方案在一个或多个粘结层 ("B" 层) 中具有烃类树脂。如下表 2 所示, 实施例 4 和 5 的膜各自显示令人意外且出乎意料的拉伸强度、劲度和阻隔性能, 同时改进透光性, 而没有调节整个膜的聚合物厚度。

[0160] 实施例 1 (对比实施例)

[0161] 使用常规双轴取向技术制造具有 0.70 密耳多量规 (poly gauge) 三层 (A/C/A) 结构的白色不透明膜。具体来说, 在水浴中将基片骤冷, 然后接着通过与在大约 190°F 的热移动辊接触在两面上再加热。一旦再加热, 就沿纵向拉伸该基片大约 5.5 倍。进一步将该 MD 拉伸的基片骤冷, 然后在 TD0 中再加热, 然后在拉幅机烘箱中在大约 330°F 的温度下沿横向拉伸大约 9 倍。

[0162] 将该 0.7 密耳多量规膜孔蚀成 1.35 密耳光学量规白色不透明膜。在一面上将该孔蚀膜电晕放电处理, 然后以轧辊形式将它卷拢。下表 1 和 2 概述了层组成和所得的膜性能。

[0163] 实施例 2:

[0164] 重复实施例 1, 不同在于芯层 ("C" 层) 包括烃类树脂。使用如上实施例 1 所述的类似工艺条件制造膜。如表 2 所示, WVTR 和劲度性能方面存在改进, 拉伸方面几乎没有改进至没有改进, 同时维持透光性。

[0165] 实施例 3：

[0166] 重复实施例 2，不同在于芯层是 30wt% 母料和 50wt% 烃类树脂的共混物。如表 2 所指出，存在孔蚀损失，导致高得多的透光性。一般而言，希望的性能不如对比实施例 1 那样好。

[0167] 实施例 4 和 5：

[0168] 重复实施例 1，不同在于所述 0.70 密耳 OPP 孔蚀白色不透明膜是五层 A/B/C/B/A 型，而不是实施例 1-3 的三层 A/C/A 结构。

[0169] 表 1

[0170]

	对比 实施例 1	对比 实施例 2	对比 实施例 3	实施例 4	实施例 5
膜结构	A/C/A	A/C/A	A/C/A	A/B/C/B/A	A/B/C/B/A
层 A：	PP	PP	PP	PP	PP
层 B：	N/A	N/A	N/A	75wt% PP 25wt% HC	50wt% PP 50wt% HC
层 C：	70wt% PP 30wt% MB	45wt% PP 30wt% MB 25wt% HC	20wt% PP 30wt% MB 50wt% HC	70wt% PP 30wt% MB	70wt% PP 30wt% MB
膜密度 (g/cm ³)：	0.47	0.46	0.86	0.38g/cc	0.34g/cc
聚合物厚度 (mil)：	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70

[0171] PP 是具有 0.90g/cm³ 的密度 (ASTM D792), 1.6g/10min 的熔体流动速率 (MFR) (ASTM 1238, 230℃) 的聚丙烯均聚物, 并可从 ExxonMobil Chemical 作为 ExxonMobil PP 4772 商购。

[0172] MB 是 CaCO₃ 和聚丙烯的共混物, 并可从 Ampacet 作为 AmpacetPearl 70™ 商购。

[0173] HC 是与聚丙烯共混的具有 140℃ 的软化点和 500 的重均分子量 (Mw) 的氢化烃类树脂, 并可从 ExxonMobil Chemical 作为 PA609A 商购。

[0174] 表 2

[0175]

样品	位置	PA609A	光学	Lt 横向	模量 (kpsi)		伸长率 (%)		极限 (kpsi)		Gurley (mg)		WVTR (38°C, 90%RH)	
		(%)	Ga (mil)	(%)	MD	TD	MD	TD	MD	TD	MD	TD	(g/m ² /天/25 μm)	(g/100in ² /天/mil)
1	对照	0	1.35	41.3	174	267	62	22	11	12.7	3.8	4.6	5.16	0.33
2	芯层	25	1.36	43.5	229	309.5	54	20	8.1	9.6	4.2	4.4	3.73	0.24
3	芯层	50	0.73	88.5	476.5	529.5	68	23	11.6	13.7	2.2	3.6	4.33	0.28
4	粘结层	25	1.74	31.6	157	239	71	21	9.2	11.3	4.9	6.3	3.86	0.25
5	粘结层	50	1.96	27.3	150	235	60	22	8.7	10.5	7.6	10.2	4.29	0.28

[0176] 使用台式激光测微计,即 Beta LaserMike USA 提供的 LaserMike 型号 283-20 测量光学量规。

[0177] 根据 ASTM D 1003 测量透光率。

[0178] 根据 ASTM D882-97 测量弹性模量、伸长率和极限拉伸强度。

[0179] 根据 ASTM 6125-97 测量 Gurley 劲度。

[0180] 根据 ASTM F1249 测量水蒸气透过速率 (WVTR)。

[0181] 如表 2 所示,通过添加烃类树脂到粘结层中在透光性、劲度和 WVTR 方面存在显著的改进。孔蚀(通过光学量规测试)和透光性方面的显著改进是令人意外的结果。根本上,多层 OPP 膜的粘结层中的烃类树脂除了拉伸性能、WVTR 及其它阻隔性能之外还显著地改进孔蚀效率,同时维持整个膜的低密度。

[0182] 已经使用一组数值上限和一组数值下限描述了某些实施方案和特征。不言而喻的是,从任何下限到任何上限的范围应被考虑,除非另有说明。某些下限、上限和范围出现在下面一个或多个权利要求中。所有数值是“大约”或“大致”指示值,并且考虑本领域中普通技术人员将预计的实验误差和偏差。

[0183] 上面已经定义了各种术语。如果权利要求中使用的术语没有在上面限定,则应该为它赋予最宽的定义,因为相关领域人员已经知道该术语反映在至少一篇印刷的出版物或发布的专利中。另外,本申请中引用的所有专利、试验程序和其它文献在此公开物与本发明一致并且针对允许这种引入的所有权限的程度上充分引入供参考。

[0184] 虽然上述内容涉及本发明的实施方案,但是可以在不脱离本发明基本范围的情况下设计本发明的其它和另外的实施方案,并且本发明的范围由随后的权利要求确定。