



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00817660.4

[43] 公开日 2003 年 4 月 23 日

[11] 公开号 CN 1413144A

[22] 申请日 2000.11.21 [21] 申请号 00817660.4

[30] 优先权

[32] 1999.12.21 [33] US [31] 09/469,972

[86] 国际申请 PCT/US00/32242 2000.11.21

[87] 国际公布 WO01/45920 英 2001.6.28

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.21

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 M·E·登克尔 J·T·巴图西亚

A·B·弗格森 T·P·汉申

J·N·杰克逊 W·W·梅里尔

S·J·纽豪斯 F·J·罗什卡

R·J·汤普森 黄超平

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

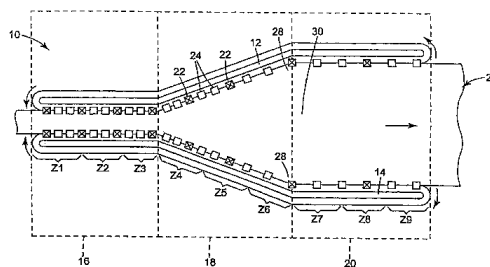
代理人 余 岚

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 2 页

[54] 发明名称 拉伸膜的方法和所得膜

[57] 摘要

一种拉伸膜的方法，在拉伸之前或者在刚刚拉伸之后冷却全部或部分宽度的膜，以改进膜的均匀性。该方法包括在拉幅机(10)中拉伸聚合物膜(26)，用多个夹具(22, 24)沿膜(26)的对边夹紧膜，推进夹具(22, 24)以拉伸该膜。拉幅机(10)包括驱动夹(22)和从动夹(24)，在各对驱动夹(22)之间至少有一个从动夹(24)。进行冷却以使得夹距均匀性高于不进行所述冷却而其它加工条件均相同的情况下获得的夹距。



1. 在一种拉伸聚合物膜的方法中，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜，所述多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹，对该方法的改进包括：
- 5 a) 将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂；  
b) 主动地赋予拉伸膜的至少一部分宽度有效量的纵向冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹间距的均匀性。
2. 在一种拉伸聚合物膜的方法中，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜，所述多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹，对该方法的改进包括：
- 10 a) 将聚合物膜的中央部分和边缘部分加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂；  
b) 在拉伸开始时保持膜的边缘部分不比膜的中央部分热，  
15 c) 赋予拉伸膜的至少一部分宽度有效量的纵向冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹间距的均匀性。
3. 在一种拉伸聚合物膜的方法中，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜，所述多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹，对该方法的改进包括：
- 20 a) 将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂；  
b) 赋予拉伸膜的至少一部分宽度有效量的纵向冷却梯度，以使从动夹滞后值低于未经所述冷却的从动夹滞后值。
4. 在一种拉伸聚合物膜的方法中，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜，所述多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹，对该方法的改进包括：
- 25 a) 将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂；  
b) 赋予拉伸膜的至少一部分宽度有效量的纵向冷却梯度，以使沿膜纵向的厚度均匀性高于未经所述冷却时沿膜纵向的厚度均匀性。
5. 在一种拉伸预结晶聚合物膜的方法中，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜，所述多个夹具包括驱动夹和从动夹，
- 30

在各对驱动夹之间至少有一个从动夹，对该方法的改进包括：

a) 将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂；

b) 赋予拉伸膜的至少一部分宽度有效量的纵向冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹的间距均匀性。

5           6. 在一种拉伸乙烯基聚合物膜的方法中，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜，所述多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹，对该方法的改进包括：

a) 将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂；

10           b) 赋予拉伸膜的至少一部分宽度有效量的纵向冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹的间距均匀性。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括冷却膜的相对边缘部分。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括冷却膜的中央部分。

15           9. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括冷却膜的基本上整个宽度。

10. 如上述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括将至少一部分膜冷却至少 3℃。

20           11. 如上述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于该方法还包括推动夹具经过对膜进行拉伸的拉伸区并随后经过拉伸后的处理区，所述赋予步骤在拉伸区和处理区的至少一个中进行。

12. 如上述权利要求中任一项所述的方法，其特征在于该方法包括对膜进行双轴拉伸。

25           13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征在于该方法包括沿横向发散的夹具导向装置以变化的速度纵向推进夹具，由此对膜进行同时双轴拉伸。

14. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述方法包括拉伸所述膜至纵向至少为 2:1、横向至少为 2:1 的最终拉伸比。

15. 如以上权利要求中任一项所述的方法，其特征在于在各对驱动夹之间至少有两个从动夹。

30           16. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于所述膜包括热塑性膜。

17. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述膜包括非晶态膜。
18. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述膜包括半结晶膜。
19. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于在所述加热之前所述半结晶膜的结晶度大于约 1%。
- 5 20. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于在所述加热之前所述半结晶膜的结晶度大于约 7%。
21. 如权利要求 18 所述的方法，其特征在于在所述加热之前所述半结晶膜的结晶度大于约 30%。
22. 如权利要求 16 所述的方法，其特征在于所述膜包括乙烯基聚合物。
- 10 23. 如权利要求 22 所述的方法，其特征在于所述膜包括聚烯烃。
24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于所述膜包括聚乙烯。
25. 如权利要求 24 所述的方法，其特征在于所述膜包括聚丙烯。
26. 如权利要求 25 所述的方法，其特征在于所述方法包括将所述膜拉伸至最终面积拉伸比至少为 16:1。
- 15 27. 如权利要求 26 所述的方法，其特征在于所述方法包括将所述膜拉伸至最终面积拉伸比为 25:1 至 100:1。
28. 如权利要求 25 所述的方法，其特征在于步骤 a)包括将所述膜加热至 120-165℃。
29. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于步骤 a)包括将所述膜加热至  
20 150-165℃。
30. 如权利要求 28 所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括将冷却空气施加到膜上，所述冷却空气比膜至少低 5℃。
31. 如权利要求 2-6 中任一项所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括主动地冷却所述膜的相对边缘部分。
- 25 32. 如权利要求 2-6 中任一项所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括主动地冷却所述膜的中央部分。
33. 如权利要求 2-6 中任一项所述的方法，其特征在于所述赋予步骤包括主动地冷却膜的基本上整个宽度。

## 拉伸膜的方法和所得膜

5 技术领域

本发明总体上涉及拉伸膜的方法和所得的膜，更具体涉及下述拉伸膜的方法以及所得膜：在拉伸过程中或者在刚刚拉伸后对全部或部分宽度的膜进行冷却，以改进膜的均匀性。

10 发明背景

对膜进行双轴拉伸是本领域内已知的。此外，业已公开了沿两个方向同时对膜进行双轴拉伸的多种方法和装置。例如参见美国专利 2,618,012; 3,046,599; 3,502,766; 3,890,421; 4,330,499; 4,525,317 和 4,853,602。

在顺序双轴膜拉伸方法中拉幅机被用来进行横向拉伸。在同时双轴拉伸过程中在拉幅装置上进行拉幅拉伸，所述拉幅装置具有夹子或夹具沿膜的对边夹紧膜，并沿导向装置(通常是滑轨)以变化的速度推进夹紧装置。本文所述的“夹子”和“夹具”包括其它夹紧膜边缘的装置，“滑轨”包括其它的夹导向装置。提高夹具的纵向速度能在纵向进行拉伸，使用诸如发散滑轨之类的装置能进行横向拉伸。这些拉伸可以用例如美国专利 4,330,499 和 4,595,738 中揭示的方法和装置来完成，这两篇文献中拉幅装置中的各夹具是机械驱动的。最近的一些文献描述的用来拉伸膜的拉幅机中，用于在拉幅装置中推进膜的夹具是用直线电动机驱动的，例如参见美国专利 4,675,582、4,825,111、4,853,602、5,036,262、5,051,225 和 5,072,493 中揭示的方法和拉幅装置。

在美国专利 5,051,225 说明的同时双轴拉伸装置中，拉幅机夹具由直线电动机驱动。基于间距和成本的原因，如'225 专利所述的拉幅机中并非每个夹具都由一个直线电动机来驱动。例如可以是在每根滑轨上每三个夹具中有一个由直线电动机驱动，介于其间的两个夹具无外力驱动而是仅靠膜本身向前推进。所述无外力驱动的夹具被称为从动夹(idler clips)。已发现从动夹与驱动夹的相对位置不一定就是使驱动夹间的间距相等的理想位置。滑轨上最靠近的两个相邻的驱动夹和介于其间的从动夹之间的各夹间距不相等的现象被称为从动不

均匀性、夹间距不均匀、夹间距不一致、等等。然而有两种重要的特殊情况。一种情况是滑轨上的一对驱动夹之间的第一个和最后一个(或者仅一个)从动夹被膜向前推进的量小于夹间距相等所需的量,这种情况被称作从动滞后(idler lag)。另一种情况是滑轨上的一对驱动夹之间的第一个和最后一个(或者仅一个)从动夹被膜向前推进的量大于夹间距相等所需的量,这种情况被称作从动超前(idler lead)。当每根滑轨上每对驱动夹之间的从动夹大于一个时,就有可能同时具有一个被膜以小于夹等距所需的量向前驱动的从动夹和另一个被膜以大于夹等距所需的量向前驱动的从动夹。这种情况造成夹间距不均匀即从动不均匀性,这既不是从动滞后也不是从动超前。

10 美国专利 5,753,172 说明了一种在拉幅机中同时双轴拉伸具有卷边的热塑性聚合物膜的方法,该方法包括用拉幅机夹具夹紧膜的卷边,在同时拉伸之前或同时拉伸时以及在随后的拉伸或热定形步骤中,通过让热集中在膜的卷边上使卷边温度升高至膜取向温度的范围内。据'172 专利称,卷边温度太高或太低或者卷边太薄都会造成从动夹的间距不均匀(见第 3 栏第 30-33 行;第 11 栏,第 58-62 行)।'172 专利还说,卷边温度通常最好是大致等于或高于中央膜片料的温度(见第 5 栏,第 27-29 行)।'172 专利还说,需要单独控制卷边温度的部分原因是在典型的拉伸机加热区内对卷边和膜的加热不相等(见第 5 栏,第 33-35 行)。正如本领域中已知并且在'172 专利(第 11 栏,第 35-40 行)中提到的,典型拉伸机加热区内不相等的加热会使卷边的温度低于中央膜片料。美国专利 20 3,231,642; 3,510,552 和 5,429,785 也讨论了在多种膜拉伸过程中温控的一定效果。

### 发明概述

25 本发明的发明人已发现,在拉伸期间和/或刚刚拉伸之后有效量地冷却全部或一部分宽度的膜,能使得夹间距的不均匀性(尤其是从动夹滞后)最小,从而获得间隔更均匀的从动夹,以获得性能和特性更加均匀的最终膜。如果需要,冷却还可用来引起从动夹超前。

在上述'225 专利所述类型的同时双轴拉伸装置中,由直线电动机驱动拉幅机夹具。由于间距或成本原因,并非每个夹都由一个直线电动机驱动。例如可以是在每根滑轨上每两个或每三个夹中有一个被驱动,而介于其间的从动夹不被驱动而只是靠膜本身向前推进。从动夹和驱动夹的相对位置是膜和工艺变量

相互作用的复杂结果,所述工艺变量例如是膜的粘弹性(如应力与应变速率历程的关系)和厚度分布,拉伸和温度分布与沿拉幅机的位置的关系。从动夹通过它前面的驱动夹和它们之间膜材料所赋予的力而在拉幅机上向前推进。同时,每个从动夹的向前运动又会受到它后面的驱动夹和膜材料所赋予力的阻挡。当沿纵向和横向对膜进行沿膜纵向(downweb)拉伸时,以与向前的驱动夹一起运动的参考系来观察,膜材料、从动夹和驱动夹之间复杂的相互作用以及夹具内的轴承摩擦通常会在从动夹上产生净的向后的力。由于在从动夹上没有直线电动机施加的力来对抗上述净的向后的力,因此从动夹比其理想位置滞后。在拉幅机的出口端膜已被冷却,从动滞后会伴有在膜整个宽度上纵向拉伸比沿膜纵向的永久变化(permanent downweb variations)。从动夹滞后是工艺条件的结果,还不利地影响了膜性能(如厚度、机械性能和光学性能)的均匀性。从动夹滞后发生于拉伸过程的不同位置,或多或少地与材料和拉伸条件有关。因此,最好是在整个过程(滞后历程)中对夹滞后加以控制,尽管我们认为对总体或最终夹滞后的大小加以控制是相当有利的。

本发明提供的方法减少夹滞后,使从动夹接近于或者处于相对于邻近驱动夹的理想位置,在一些情况下使夹滞后现象倒过来,也就是使从动夹位于其理想位置之前(夹超前)。一种方法是边缘冷却。边缘冷却时,在拉幅机的拉伸区和/或紧接着拉伸区后的区(此处称之为拉伸后的处理区)内在有效的位置对膜边缘部分进行有效量的冷却。边缘冷却被认为能以受控的方式增加边缘部分材料的弹性模量,以使从动夹被它前面的驱动夹和刚性更强(更冷)的卷边比未经边缘冷却的情况更快地拉动向前,从而减少了夹滞后。结果,从动夹的滞后减少、消除或者反过来(从动夹超前)。第二种方法是区段冷却(zone cooling),就是在拉幅机的拉伸区和/或拉伸后的处理区中,在有效的位置即区段对基本上整个宽度的膜片料进行有效量的冷却。区段冷却被认为能以受控的方式增加膜片料基本上整个宽度的膜的弹性模量,以使从动夹被它前面的驱动夹和膜比未经区段冷却的情况更快地拉动向前,从而使造成夹滞后的向后的力比未经区段冷却的情况有所降低。

本发明的一个方面是对拉伸聚合物膜的方法加以改进,该方法包括以下步骤:用多个夹具沿膜对边夹紧膜,推进夹具以拉伸该膜。多个夹具包括驱动夹和从动夹,在各对驱动夹之间至少有一个从动夹。对该方法的改进包括:将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂,主动地赋予至

少一部分宽度的拉伸膜有效量的纵向冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹间距的均匀性。

5 本发明的另一个方面是对拉伸聚合物膜的方法加以改进，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜。多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹。对该方法的改进包括：将聚合物膜的中央部分和边缘部分加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂，在拉伸开始时保持膜的边缘部分不比膜的中央部分热，赋予至少一部分宽度的拉伸膜有效量的纵向冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹间距的均匀性。

10 在上述方法的一个较佳实例中，保持膜边缘部分不比膜中央部分热的步骤包括主动冷却膜相对的边缘部分。

15 本发明的另一个方面是对拉伸聚合物膜的方法加以改进，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜。多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹。对该方法的改进包括：将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂，赋予至少一部分宽度的拉伸膜有效量的纵向冷却梯度，以使从动夹滞后值低于未经所述冷却的从动夹滞后值。

20 本发明的另一个方面是对拉伸聚合物膜的方法加以改进，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜。多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹。对该方法的改进包括：将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂，赋予至少一部分宽度的拉伸膜有效量的冷却梯度，以使沿膜纵向的厚度均匀性(downweb caliper uniformity)高于未经所述冷却时沿膜纵向的厚度均匀性。

25 本发明的另一个方面是对拉伸预结晶聚合物膜的方法加以改进，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜。多个夹具包括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹。对该方法的改进包括：将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂，赋予至少一部分宽度的拉伸膜有效量的冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹的间距均匀性。

30 本发明的另一个方面是对拉伸乙烯基聚合物膜的方法加以改进，该方法包括以下步骤：用多个夹具沿膜对边夹紧膜，推进夹具以拉伸该膜。多个夹具包



括驱动夹和从动夹，在各对驱动夹之间至少有一个从动夹。对该方法的改进包括：将聚合物膜加热至足够高的温度以使其能进行大量的拉伸而不破裂，赋予至少一部分宽度的拉伸膜有效量的冷却梯度，以提高驱动夹和从动夹的间距均匀性。

5 在上述任一种方法的一个较佳实例中，冷却膜的相对边缘部分。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，冷却膜的中央部分。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，冷却基本上整个宽度的膜。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，将至少一部分膜冷却至少 3°C。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，推动夹具经过对膜进行拉伸的拉  
10 伸区并随后经过拉伸后的处理区，在拉伸区和处理区的至少一个中进行冷却。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，膜被双轴取向。更具体而言，沿横向发散的夹导向装置以变化的速度纵向推进夹具，由此对膜进行同时双轴拉伸。更好是，该膜被拉伸至纵向至少为 2:1、横向至少为 2:1 的最终拉伸比。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，在每一对驱动夹之间至少有两个  
15 从动夹。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，膜包括热塑性膜。膜更好是包括半结晶膜。半结晶膜实例中，一种较佳膜的结晶度在加热之前大于约 1%，更好是在加热之前的结晶度大于约 7%，再好是在加热之前的结晶度大于约 30%。

在上述第 1-4 种或第 6 种方法中任一种的另一个较佳实例中，膜包括热塑  
20 性膜，它是非晶态膜。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，膜包括乙烯基聚合物。膜更好是包括聚烯烃，再好是包括聚乙烯或聚丙烯。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，膜包括聚丙烯，该膜被拉伸至最终面积拉伸比至少为 16:1。更好是该膜被拉伸至最终面积拉伸比为 25:1 至  
25 100:1。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，膜包括聚丙烯，该膜被加热至 120-165°C，更好是被加热至 150-165°C。

在上述任一种方法的另一个较佳实例中，膜包括聚丙烯，该膜被加热至 120-165°C，冷却包括将冷却空气施加到膜上，冷却空气比膜至少低 5°C。

30 本说明书和权利要求书中使用了一些术语，尽管大部分是已知的，但还是需要一些说明。本文中用来描述膜的“双轴拉伸”指在膜平面内沿两个不同的

方向(第一方向和第二方向)对膜进行拉伸。这两个方向通常但并不总是大致垂直的,位于膜的纵向("MD")和膜的横向("TD")。双轴拉伸的膜可以是顺序拉伸、同时拉伸或者用同时拉伸和顺序拉伸的一些组合来进行拉伸。本文中用来描述膜的“同时双轴拉伸”表示在两个方向上主要部分的拉伸都是同时进行的。除非上下文另有要求,全文中术语“取向”、“牵拉”和“拉伸”可互换使用,术语“经取向”、“经牵拉”和“经拉伸”和术语“正在取向”、“正在牵拉”和“正在拉伸”也一样。

本文用来描述拉伸方法或拉伸膜的术语“拉伸比”是指一给定部分的膜经拉伸后的线性尺寸与该部分拉伸前线性尺寸的比值。例如,在 MD 拉伸比为 5:1 的拉伸膜中,一给定部分的未拉伸膜的纵向线性尺寸为 1 厘米,它在拉伸后的纵向尺寸就是 5 厘米。在 TD 拉伸比为 5:1 的拉伸膜中,一给定部分的未拉伸膜的横向线性尺寸为 1 厘米,它在拉伸后的横向尺寸就是 5 厘米。

本文所用的“面积拉伸比”用来表示一给定部分的膜经拉伸后的面积与该部分拉伸前面积的比值。例如,在面积拉伸比为 50:1 的双轴拉伸膜中,给定的 1 厘米<sup>2</sup>未拉伸膜部分拉伸后面积为 50 厘米<sup>2</sup>。

机械拉伸比,也称为公称拉伸比,由膜的未拉伸和经拉伸尺寸来确定,一般可以在所用的特定设备中位于膜边缘用来拉伸膜的膜夹持器处测量。全程拉伸比指靠近夹持器的部分后面的膜的总拉伸比,不考虑在拉伸期间由于夹持器的存在而受到的影响。当输入的未拉伸膜在其整个宽度上(从夹持器到夹持器,沿膜片横向)厚度均匀,而且当拉伸时邻近夹持器的影响很小时,全程拉伸比可以等于机械拉伸比。然而,输入的未拉伸膜的厚度通常被调节至使邻近夹持器的部分比膜中央部分更厚或更薄。这种情况下,全程拉伸比就不同于机械拉伸比即公称拉伸比。全程拉伸比或者机械拉伸比均不同于局部拉伸比。局部拉伸比是通过测量拉伸之前和之后一特定部分(如 1 厘米部分)的膜来确定。当基本上整条经修边的膜上拉伸不均匀时,那么局部拉伸比就与全程拉伸比不同。当拉伸在基本上整块膜上(排除紧邻边缘的区域和夹持器周围沿边缘的区域)大致均匀时,那么每一处的局部拉伸比就与全程拉伸比大致相等。除非上下文另有要求,本文所用术语“第一方向拉伸比”、“第二方向拉伸比”、“MD 拉伸比”、“TD 拉伸比”和“面积拉伸比”都是指全程拉伸比。

术语“拉伸分布”(stretch profile)是拉伸膜的所有变量值(包括拉幅机的总通过速率、拉伸比和温度与拉伸过程中位置的关系)和用来获得这些变量值的技

术(例如空气撞击速度、夹具加速等)的总称。

#### 附图的简要说明

参考附图进一步说明本发明。

5 图 1 是本发明所用的拉幅装置的顶视示意图。

图 2 是实施例 11 的膜的中央样品和边缘样品的厚度偏差与 MD 位置的关系曲线。

图 3 是实施例 11 的膜和实施例 10 的膜的中央样品的厚度偏差与 MD 位置的关系曲线。

10

#### 发明的详细说明

图 1 是实施本发明方法的拉幅装置的顶视示意图。拉幅机较好是 Hommes 等题为“在拉幅机中拉伸塑性膜的方法”的美国专利 5,051,225 中揭示的类型。拉幅装置 10 包括第一导轨 12 和第二导轨 14, 驱动夹 22 和从动夹 24 在这两根  
15 导轨上滑动。图 1 中, 用“X”标记的框表示驱动夹 22, 用未打“X”框表示从动夹 24。在给定导轨上的各对驱动夹 22 之间有一个或多个从动夹 24。如图所示, 在一根给定的导轨上在每对夹 22 之间有两个从动夹 24。一套夹具 22、24 绕第一导轨 12 沿封闭环路运行, 运行方向由导轨两端的箭头表示。同样, 另一套夹具 22、24 绕第二导轨 14 沿封闭环路运行, 运行方向由导轨两端的箭头表示。  
20 夹具 22、24 夹持膜的边缘, 沿膜中央箭头所示方向推进膜 26。在导轨 12 和 14 的末端, 夹具 22 和 24 松开膜 26。然后这些夹具再沿导轨外侧回到拉幅机入口处, 以夹持流延膜片料推进它经过拉幅机。(为了说明的清楚起见, 图 1 中省略了在导轨外侧回到入口处的夹具。)从拉幅机中出来的拉伸膜 26 可以卷绕起来以备随后的加工或使用, 或者可以在卷绕之前进行进一步加工。

25 正如本领域中已知的, 聚合物可以被流延成片状, 以制备适合用来拉伸成本文所述较佳膜的膜片料。正如本领域中已知的, 膜片料可以是均聚物、共聚物、共混物、单层或多层。在制备聚丙烯膜时, 用来流延膜片料的恰当方法是将树脂加入单螺杆、双螺杆、级联式或其它挤出机系统的供料斗中, 调节所述挤出机系统的挤出机机筒温度以制备稳定的均匀熔体。聚丙烯熔体可以经过挤  
30 片模头挤出到旋转的经冷却金属铸带滚筒上。铸带滚筒可任选地部分浸入装满流体的冷却浴中, 或者也可以任选地使流延膜片料在脱离铸带滚筒之后经过装

满流体的冷却浴。然后根据本文所述的较佳方法对膜片料进行双轴拉伸。一般使挤出的膜片料骤冷，也可任选地经过红外加热器进行再加热，提供给位于第一和第二导轨 12 和 14 上的夹具 22 和 24，这些夹具拉动该膜片料经过拉幅装置 10。可任选进行的红外加热和用夹具 22 和 24 夹持，可以任意顺序进行或者同时进行。

5 导轨 12 和 14 经过三个区：预热区 16、拉伸区 18 和拉伸后的处理区 20。在预热区 16 中，将膜加热至合适的温度范围以使其能进行大量的拉伸但不破裂。这三个功能区 16、18 和 20 可以被进一步分为区段。例如，在拉幅机的一个较佳实例中，预热区 16 包括区段 Z1、Z2 和 Z3，拉伸区 18 包括区段 Z4、Z5 和 Z6，拉伸后的处理区 20 包括区段 Z7、Z8 和 Z9。可以理解，预热区、拉伸区和后道处理区中的每一个区都可以包括比所述更少或更多的区段。此外，在拉伸区 18 内 TD 分量的拉伸或者 MD 分量的拉伸可以在同一区段或不同区段进行。例如，MD 和 TD 拉伸各自可以在区段 Z4、Z5 和 Z6 中的任意一个、两个或三个中进行。此外，一个分量的拉伸可以在另一个分量拉伸之前进行，或者一个分量的拉伸可以在另一个分量拉伸之前开始并与其重叠。此外，任一个分量的拉伸都可以用超过一个的不连续步骤进行。例如，可以在 Z4 和 Z6 区段中进行 MD 拉伸而在 Z5 区段内不进行任何的 MD 拉伸。

在加热区或拉伸后的处理区中也会发生 MD 和/或 TD 的一些拉伸。例如，在所实例中可以在区段 Z3 中开始拉伸。拉伸可以继续到区段 Z7 或更远。拉伸可以在区段 Z4、Z5 或 Z6 之后的任何一个区段内重新开始。

20 在一种较佳的拉伸分布中，膜被拉伸至 MD 拉伸比至少为 2:1，TD 拉伸比至少为 2:1。可以选择最终拉伸比来获得具有所需特性和性能膜。

在一种较佳的拉伸分布中，在拉伸区 18 内发生同时双轴拉伸。例如，在整个区段 Z4、Z5 和 Z6 内发生 TD 拉伸。为此，第一和第二导轨 12 和 14 要做成发散状经过这些区段中的每一个。在该拉伸分布中，较好是仅在区段 Z4 中进行 MD 拉伸。为此，驱动夹 22 要加速经过区段 Z4 来导致 MD 拉伸，然后驱动夹 22 的间距保持纵向(MD)基本恒定地经过区段 Z5 和 Z6。在另一种较佳的拉伸分布中，在区段 Z4 和 Z5 内发生 MD 拉伸，而在区段 Z4、Z5 和 Z6 内发生 TD 拉伸。在另一种优选的拉伸分布中，在区段 Z4、Z5 和 Z6 内发生 MD 拉伸和 TD 拉伸。

30 在另一个优选的拉伸分布中，进行顺序双轴拉伸。对于在 TD 拉伸之前进

行 MD 拉伸的情况，导轨 12 和 14 可以在区段 Z4 内保持平行而沿 MD 加速驱动夹 22。然后导轨 12 和 14 在区段 Z5 和 Z6 中的一个区段或两个区段发散以进行 TD 拉伸，而驱动夹 22 的 MD 间距在这两个区段内保持大致恒定。对于在 MD 拉伸之前进行 TD 拉伸的情况，导轨 12 和 14 先发散但不进行或几乎不进行 MD 拉伸，然后导轨 12 和 14 保持平行而进行 MD 拉伸。

然后，膜 26 通常被推进经过拉伸后的处理区 20。在该区中，一般将膜 26 保持在所需温度而不发生显著的拉伸。这一处理通常被称作热定形或者退火，用来提高最终膜的性能，例如尺寸稳定性。或者，在拉伸后的处理区 20 内会发生 MD 和 TD 中一个或两个方向上的少量松弛。此处的松弛是指导轨沿横向 (TD) 的收敛和/或每根导轨上驱动夹沿纵向 (MD) 的收敛。

膜的双轴拉伸对许多工艺条件敏感，包括但不限于树脂的组成、膜的流延和骤冷参数、在拉伸前预热膜的时间-温度史、所用的拉伸温度、所用的拉伸分布以及拉伸速率。根据本文所述内容，本领域技术人员可以调节任何或所有的这些参数，以获得具有所需性能和特性的膜。

对于聚丙烯膜，一些较佳的拉伸条件如下。流延膜片料厚度以大约 0.2-12 mm 为宜，更好约为 1-3 mm。IR 热源的温度应足够高至能向流延膜片料提供所需的预热。预热区 16 内的空气温度以约 170-220°C 为宜。拉伸区 18 和拉伸后的处理区 20 内的空气温度以 150-170°C 为宜。拉伸区 18 内膜本身的温度约为 120-165°C 为宜，以使其能进行大量的拉伸但不破裂，更好约为 150-165°C。对于聚丙烯，最终面积拉伸比至少为 16:1，更好约为 25:1 至 100:1。可以根据需要选择 MD 拉伸比和 TD 拉伸比，两者可以相等或不等。

可以在拉伸区 18 中拉伸开始之前或之后开始本发明的冷却，不论是边缘冷却还是区段冷却。若在拉伸开始之前开始冷却，冷却应持续到拉伸开始后进入拉伸区 18。本文(包括权利要求书)中所用的“赋予至少一部分宽度的拉伸膜纵向冷却梯度”是指赋予温度梯度，以使得经冷却的那部分膜在前向一侧较冷而在后向一侧较热。“前向”是指膜沿纵向行进的方向，“后向”与膜沿纵向行进的方向相反。将梯度赋予至少一部分“拉伸膜”的说法是指在拉伸开始之后存在梯度。在开始拉伸之前也可以存在梯度，只要在拉伸开始后继续赋予或者重新施加梯度。可以在拉伸区的任意位置和/或紧接在拉伸区之后赋予拉伸膜以梯度。较好是在拉伸区 18 的末端或者在拉伸后的处理区 20 的起始处开始冷却或者使冷却至少持续至上述位置，从而产生温度梯度。在一个较佳实例中，

在拉伸区 18 的后部和拉伸后道区 20 的起始处进行冷却，例如在图 1 所示实例中就是区段 Z6 和 Z7。在另一个较佳实例中，在拉伸区 18 的后部进行冷却。例如在图 1 所示装置中，可以在区段 Z5 和 Z6 的一个或两个中进行冷却，或者在区段 Z4 的后半部和整个区段 Z5 和 Z6 中冷却。在另一个较佳实例中，冷却在整个拉伸区 18 内，例如在图 1 拉幅机的区段 Z4、Z5 和 Z6 内进行。在另一个较佳实例中，冷却可以在拉伸后道区 20 的起始处，例如区段 Z7 和 Z8 的一个或两个中进行。如果 MD 拉伸区和 TD 拉伸区互相之间不一致，那么在一个较佳实例中在 MD 拉伸区和 TD 拉伸区内均进行冷却。在另一个较佳实例中，仅在 MD 拉伸区进行冷却。

10 向至少一部分宽度的膜 26 提供冷却。提供冷却较好是通过 i) 在一个区段或多个区段内主动冷却膜的边缘部分 28；或者 ii) 在一个区段或多个区段内主动冷却全部宽度的膜，包括边缘部分 28 和中央部分 30。在一个较佳拉伸分布中，拉伸开始时保持膜的边缘部分不比膜的中央部分热。这可以在整个拉伸过程中持续。

15 较好是通过强制空气对流来提供冷却。冷却空气的温度必须低于供气位置的膜温。优选的是，所提供冷却空气的温度和流量应有效地使膜冷却至少 3℃，更好是 5℃，再好是 10℃。冷却空气温度和待冷却膜温之间的差值被称作空气温差，应至少是 5℃，还可以大得多。经冷却的膜温和未经冷却膜温之间的差值被称作目标膜温差。由于传热的性质，边缘空气温差或区段空气温差通常大于目标膜温差。冷却赋予膜纵向的温度降，以使得当从膜上方观察时，沿膜行进方向的膜温要低于与膜行进反向的膜温。冷却空气的较佳温度取决于诸如膜温、厚度、速度和拉幅机的传热特性等因素。参考本发明所述内容，本领域技术人员能选择冷却空气的温度和位置来获得本文揭示的所需改进。

20 提供冷却的位置和温度应使得从动夹和驱动夹的间距与不进行这种冷却但其它条件均相同时获得的间距相比，间距均匀性得到有效的提高。间距均匀性如下确定。夹具之间的间距例如可通过在拉伸膜 26 上测量来确定。对于在每根导轨上的每对驱动夹之间有两个从动夹的体系而言，理想的夹距定义为接连的驱动夹  $D_1$  (前向-朝拉幅机出口) 和  $D_2$  (后向-朝拉幅机入口) 之间间距的 1/3。若在驱动夹  $D_1$  和  $D_2$  之间有  $N$  个从动夹，那么每对最接近的相邻夹  $D_1-I_1$ 、 $I_1-I_2$ 、.....直至  $I_N-D_2$  的理想夹距应为  $D_1-D_2$  间距的  $1/(N+1)$ 。测量实际获得的每对夹距，用测得的每对最相邻夹距减去理想夹距，所得差值取绝对值，并求出

总和,可获得夹距不均匀性的数值。因此,理想夹距的间距不均匀性值为零。该值越大,表示间距不均匀性越大。间距均匀性的提高表现为间距不均匀性值的降低。间距不均匀性值较好是比未经冷却时的该值至少降低 5%,更好是至少降低 10%,再好是至少降低 50%。或者,提供冷却的位置和温度应有效地使

5 每对最相邻的夹距与理想夹距的差值在 20%之内,更好是在 10%之内,最好是在 5%之内。在使用聚丙烯的一个较佳实例中,当拉幅机温度设定为约 160-165 °C 时,用于边缘冷却的冷却空气约为 30-140 °C,更好是 65-120 °C,最好是 70-110 °C。在使用聚丙烯的一个较佳的区段冷却实例中,当拉幅机温度设定为约 160-165 °C 时,冷却空气约为 100-150 °C,更好约为 120-140 °C,最好约为 125-

10 130 °C。根据本文所述内容,本领域技术人员能选择边缘冷却和区段冷却参数,用于其它材料、厚度、膜速、拉幅机温度和其它拉伸分布。

在另一个较佳的拉伸分布中,向至少一部分宽度的膜提供有效量的冷却,以使得从动夹滞后值低于不进行所述冷却但其它条件都相同时获得的从动夹滞后值。夹滞后值如下确定。夹具之间的间距例如可通过在拉伸膜 26 上测量

15 来确定。对于在每根导轨上的每对驱动夹之间有两个从动夹的体系而言,理想的夹距定义为接连的驱动夹  $D_1$  (前向-朝拉幅机出口)和  $D_2$  (后向-朝拉幅机入口)之间间距的 1/3。从动夹  $I_1$  是驱动夹之间两个从动夹中前面那一个,从动夹  $I_2$  是后面那一个。计算出每对  $D_1-I_1$ 、 $I_1-I_2$  和  $I_2-D_2$  的间距与理想间距(相对于理想间距)的偏差百分率,正数表示间距比理想的宽,负数表示间距比理想的窄。

20  $D_1-I_1$  表示前面的驱动夹和前面的从动夹之间间距与理想间距的偏差百分率, $I_1-I_2$  是两个从动夹之间间距与理想间距的偏差百分率, $I_2-D_2$  是后面的从动夹和后面的驱动夹之间间距与理想间距的偏差。用  $D_1-I_1$  与理想间距的偏差百分率减去  $I_2-D_2$  与理想间距的偏差百分率,计算得到总的夹滞后值。这一计算方法可以推广到在每对驱动夹之间有不同数目从动夹的情况。对于在每对驱动夹之间只

25 有一个从动夹的情况, $I_1$  等于  $I_2$ ,在此基础上可进行上述计算。在从动夹数目  $N>2$  的情况下,上述公式中的  $I_2$  变成  $I_N$ ,在此基础上进行计算。不论存在多少个从动夹,在计算从动夹滞后时不考虑任何两个从动夹之间的间距。

与不进行冷却但其它条件都相同的情况相比,从动夹滞后较好是降低至少 5%,更好是至少降低 10%,最好是至少降低 50%。或者提供冷却的位置和温度

30 能有效地使从动夹滞后值低于约 20%,更好是低于约 10%,最好是低于约 5%。

如此确定的夹滞后值为负数时,表示夹超前。夹滞后值较好是接近零。在

一些情况下较好是赋予夹超前。本文(包括权利要求书)中所用的“降低从动夹滞后值”是指使该值为较小的正数、零或者任意负数(夹超前)。“降低从动夹滞后绝对值”用来特指接近理想(均匀)的夹距。

在另一个较佳的拉伸分布中，向至少一部分宽度的膜提供有效量的冷却，  
5 以使厚度均匀性优于未经冷却但其它条件相同时获得的厚度均匀性。厚度均匀性可以沿膜的横向测量(例如从夹具面到夹具面)，或者可以沿膜测量(例如沿膜行进方向)。可以改进沿膜的横向和纵向的厚度均匀性之一或两者。用与沿给定方向扫描的厚度平均值的标准偏差表征不均匀性。或者可以用沿给定方向扫描的厚度的最大峰至谷高度来表征。完全均匀膜的不均匀性是零。可使用各种厚  
10 度测量技术。分辨率通常越高越好。一种较好的测量技术是沿膜的横向或纵向切割试条，然后用购自位于 Eden Prairie, Minnesota, USA 的 Electro-Gauge Inc. 的 PC 5000 电子厚度计来扫描厚度。沿膜横向的均匀性还可以通过比较沿位于膜片横向不同位置的“道(lanes)”切割的一系列纵向切割试条来表征。

图 2 示出这样的一对厚度扫描。MD 位置轴上的标记表示驱动夹相对于膜  
15 样品的位置。图 2 的数据采集自按照下述实施例 11 在每对驱动夹之间用两个从动夹的方法来制备的膜。边缘道(edge lane)(曲线  $E_{11}$ )位于从夹具面起算沿膜横向大约 16%处，而中央道(center lane)(曲线  $C_{11}$ )位于沿膜横向 50%处(在中央)。测得的总体夹滞后为 58%。图 2 表明在厚度不均匀性和夹滞后之间存在一定的关系。厚度不均匀性是周期性的，其“波长”大约等于驱动夹的最终间距。图  
20 2 还表明，从靠近夹具的膜边缘到膜中央，厚度不均匀性大小下降。沿靠近边缘的道切割的纵向试条，其不均匀性要高于沿靠近中央的道切割的纵向试条，尽管厚度波动的周期性仍然存在。增加初始膜片的宽度可增加不均匀性较低的中央部分的宽度；然而在产率(可用的宽度所占分数)较低的膜中会发生夹滞后。

图 3 表明，对于中央道，不均匀性随夹滞后的减少而降低。因此，在更均  
25 匀的膜中和/或在较大部分宽度具有良好均匀性的膜中观察到夹滞后降低或者与理想夹距的偏差减小，因而对于给定厚度均匀性的技术条件而言提高了产率。所示厚度轨迹表明 58%滞后(下述实施例 11 的曲线  $C_{11}$ )和小于 2%的滞后(下述实施例 10 的曲线  $C_{10}$ )。实施例 10 的曲线  $C_{10}$  未显示基于驱动夹间距的相同周期性。在夹滞后值和厚度不均匀性小的该实施例中，夹具位置并不与厚度不  
30 均匀性紧密相关。

容易理解，当厚度沿膜纵向不均匀时会发生从动夹滞后或者夹距不均匀。



在玻璃化转变温度以上拉伸的典型聚合物膜，其体积几乎不变，除非由于形成空隙或者因结晶而致密化造成体积改变。因此厚度的减少与局部的主要拉伸比(如沿膜横向和纵向的拉伸比)之乘积大致成正比。本发明还认识到厚度和拉伸比的不均匀性与其它性能沿膜横向和纵向的不均匀性有联系。这些物理、机械和光学性能包括但不限于：弹性模量、拉伸强度、断裂伸长率、单位体积的断裂能和其它撕裂和取料性能(tear and dispensing properties)、表面特性、多层膜中的层间粘合性、热和吸湿膨胀系数、热收缩、折射率、电容和其它介电性能、雾度、透明度、颜色、光谱带缘，以及外观和性能的其他光学指标。“取料性能”是指当膜转化成胶带形式用带有切割刀刃的取料器取料时，有关切断容易性和经切断边缘质量的性能。这些不同性能的不均匀程度会与厚度波动和夹滞后有关，例如通过这些性能对局部厚度和局部拉伸比有不同的敏感性。因此，滞后是反映沿膜纵向的拉伸比波动，这一波动会导致沿膜纵向的厚度波动和沿膜纵向的弹性模量波动。厚度的波动会不同于模量，原因是在一定条件下伴随沿膜横向拉伸比波动的厚度相应的部分补偿以及模量和拉伸比之间的非线性关系。

尽管本文中说明了本发明特别适用于双轴拉伸膜的方法和由此获得的双轴拉伸膜，但是本发明也适用于沿一个方向拉伸膜的方法，拉伸条件是用夹具夹紧膜，这些夹具沿纵向间隔分布，可能会发生从动夹滞后或超前的现象。在这样的一种方法中，只沿纵向拉伸膜，因此夹具沿纵向间隔分布，就可能产生夹滞后。在另一个例子中，夹具以一些 MD 间隔开始拉伸，然后沿横向拉伸，可能会产生 MD 夹距不均匀。

本文所述运用恰当冷却的拉伸方法能很好地适用于包括聚合物膜在内的膜。这些膜较好是包括热塑性聚合物。对于具有多于一层的膜而言，下述合适的材料只需用到这些层的一层上。用于本发明的合适聚合物膜材料包括能形成双轴取向膜的热塑性材料。合适的热塑性聚合物膜材料包括但不限于：聚酯、聚碳酸酯、多芳基化合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰胺、聚醚酰亚胺、聚芳基醚、聚芳基醚酮、脂族聚酮、聚苯硫、聚砜、聚苯乙烯及其衍生物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、纤维素衍生物、聚乙烯、脂族和脂环族聚烯烃、烯烃单体占优的共聚物、氟化聚合物和共聚物、氯化聚合物、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚醚、离聚物树脂、弹性体、有机硅树脂、环氧树脂和聚氨酯。还适用的有：包括任一种上述聚合物的可混溶和不可混溶

的聚合物共混物，具有任一种上述聚合物中任一种组分单体的共聚物，只要由这些共混物或共聚物可以制得双轴取向膜。

在热塑性材料中较好是乙烯基聚合物，乙烯基聚合物是指通式为 $-\text{[CWX-CYZ]}_n-$ 的所有聚合物，式中，W、X、Y和Z可以是氢原子(H)或者任何取代原子或取代基。因此，在这类较佳的乙烯基聚合物中，包括四取代、三取代、1,2-二取代和1,1-二取代的聚合物(包括“亚乙烯基”聚合物)和更通常的单取代乙烯基聚合物。例子包括：聚烯烃、聚氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚三氟乙烯、聚三氟氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚丙烯酸及其酯、聚丙烯腈和聚甲基丙烯酸及其酯(如聚甲基丙烯酸甲酯)。

10 更好的是聚烯烃，聚烯烃是指通式为 $-\text{[CH}_2\text{CR}^1\text{R}^2\text{]}_n-$ 的所有聚合物，式中 $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^2$ 是饱和或不饱和、直链或支链的烷基、环烷基或芳基，或者氢原子。这些聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯-1、聚(4-甲基戊烯-1)、聚异丁烯、聚乙烯基环己烷、聚丁二烯，以及聚苯乙烯及其环上取代和 $\alpha$ -取代的衍生物。

更好的是聚乙烯和饱和烷基或环烷基的聚烯烃。最好是聚丙烯。

15 本文所述运用恰当冷却的拉伸方法能很好地适用于包括非晶态或半结晶的热塑性聚合物膜在内的膜。非晶态热塑性材料包括但不限于：聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、无规立构聚烯烃和无规共聚物。半结晶的热塑性材料包括但不限于：聚酯、聚酰胺、热塑性聚酰亚胺、聚芳基醚酮、脂族聚酮、聚苯硫、全同立构或间同立构的聚苯乙烯及其衍生物、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、纤维素衍生物、聚乙烯、聚烯烃、氟化聚合物和共聚物、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯和聚醚。

25 可以制备双轴取向膜的半结晶热塑性材料有时用它们在制膜过程中不同阶段的结晶度来表征。因此，一种双轴取向膜的通常聚合物聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，它的流延成膜时可骤冷是为人们熟知的。也就是说，PET结晶得足够缓慢，以致于它能够挤出到冷铸轧辊上从而足够迅速地冷却至其玻璃化转变温度以下以防形成可测得量的结晶度。人们熟知这种骤冷对制备双轴取向PET膜是有利的，这既因为骤冷使得进行拉伸步骤的温度仅稍稍高出玻璃化转变温度，又因为骤冷使得发生大量的拉伸但不破裂，如果让更脆的半结晶流延膜片料形成的话就有较多的破裂现象。

30 半结晶聚合物膜的结晶度难以精确量化，因为结晶度的量化不仅依靠对聚合物形态的两相模式(结晶相和非晶相)的假设，而且依靠对各相的一些可测性

能(如密度)保持恒定的假设,但实际上两相模式的假设可能精确也可能并不精确,而可测性能保持恒定的假设没有考虑到诸如取向程度这些变量。由于这些假设的不恰当,不同的测量技术通常会得到不同结果。因此,预计在测量者之间达不到精确的一致,尤其是在使用不同技术的情况下。本领域中熟知的用来估计结晶度的技术包括密度、差示扫描量热计(DSC)、平均折射率(通过其与密度的关系)、红外频带的分析和 X 射线方法。

据报道,未经拉伸流延膜形式的 PET 的结晶度通常低得无法检出,即 0% 或者低于 1%。它通常被称作非晶态流延膜片料。在同时双轴取向过程中,将低结晶度的膜加入拉幅机中。然而,在更普遍使用的顺序拉伸过程中,用以不同速度旋转的加热辊先沿纵向拉伸该非晶态膜。这种“纵向取向”赋予膜一些结晶度,所有报道的该结晶度为 7-30%。参见 LeBourvellec 和 Beautemps, *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 329-39 (1990)和 Faisant de Champchesnel 等的 *Polymer* **35** (19), 4092-4102(1994)。在工业实用中该结晶度通常为 10-20%。参见 *Encycl. Of Polym. Sci. & Engrg.*,卷 12, Wiley (NY) 1988, 第 197 页。在顺序拉伸方法中加入拉幅机中的就是这种结晶度的膜。据报道,拉幅机中的横向拉伸能使结晶度增至 17-40%的范围内。据报道,随后在拉幅机内于横向约束条件下的热定形或退火还能使结晶度增至约 45-50%。预先热定形膜所报道范围的宽度既归因于向该过程该步骤提供的作为进料的经纵向取向膜的结晶度范围,也归因于从热定形步骤中消除横向拉伸步骤影响在实验上的困难性(这两个步骤都是在拉幅机烘箱中进行的)。有关同时双轴取向过程中 PET 的行为知之甚少,但是可以获得的数据显示拉伸后和热定形后的结晶度与顺序拉伸过程中 TD 拉伸后和热定形后的结晶度在相同范围内。

适用于本发明的另一种聚酯是聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)。已知 PEN 的结晶比 PET 稍慢一些。但是有关在拉幅机拉伸膜过程中 PEN 行为的报道表明,每个加工步骤末尾的结晶度与 PET 的结晶度大致在相同范围内。因此,常规加工时 PEN 也是一个非晶态流延膜片料的例子。

与聚酯相比,聚丙烯(PP)结晶得非常快,所以几乎不可能用任何实用工业方法来使熔融聚合物骤冷至低于 50%的结晶度。参见 Orville J. Sweeting, Wiley (NY),1971, 第 223 页的“聚合物膜科学与技术”(The Science and technology of Polymer Films)第 II 卷,第 223 页。因此 PP 只是在低于结晶熔点的温度拉伸,而不是象聚酯那样只是在高于玻璃化转变温度的温度进行拉伸。在拉伸过程中

结晶度有一些额外的增长，但增长量小。一项广泛的研究发现，PP 流延(未经拉伸)膜、经纵向取向的膜和经顺序双轴取向的膜的结晶度分别为 58%、62%和 70%。参见 A.J. de Vries, Pure Appl. Chem. 53, 1011-1037 (1981)。The Encyclopedia of Polym. Sci. & Engrg. 卷 7, Wiley (NY), 1987, 第 80 页报道了  
5 典型双轴取向 PP 膜的结晶度为 65-70%。

本文所述运用恰当冷却的拉伸方法能很好地适用于包括半结晶热塑性聚合物膜在内的膜。优选的半结晶热塑性聚合物是那些当进入拉幅机入口的膜具有大于约 1%的结晶度时能进行大量拉伸而不会破裂的聚合物。这些膜在本文中  
10 被称作预结晶的聚合物膜。更好的半结晶热塑性聚合物是那些当进入拉幅机入口的膜具有大于约 7%的结晶度时能有效地进行双轴拉伸而不会破裂的聚合物。再好的半结晶热塑性聚合物是那些当进入拉幅机入口的膜具有大于约 30%的结晶度时能有效地进行双轴拉伸而不会破裂的聚合物。更好的半结晶热塑性聚合物是那些当进入拉幅机入口的膜具有大于约 50%的结晶度时能有效地进行双轴拉伸而不会破裂的聚合物。最好的是聚丙烯。

15 用于本发明的术语“聚丙烯”包括具有至少约 90 重量%丙烯单体单元的共聚物。“聚丙烯”还包括具有至少约 65 重量%聚丙烯的聚合物混合物。用于本发明的聚丙烯较好主要是全同立构的。全同立构聚丙烯的链全同规整度指数至少约为 80%，可溶于正庚烷的含量小于约 15 重量%，按照 ASTM D1505-96 (“用密度-梯度技术测量塑料的密度”)测得的密度在约 0.86 至 0.92 克/厘米<sup>3</sup>之间。  
20 用于本发明的典型聚丙烯，按照 ASTM D1238-95 (“用挤压式塑度计测量热塑性材料的流动速率”)在 230°C、21.6 N 的力下测得的熔体流动指数在约 0.1 至 15 克/10 分钟之间，重均分子量在约 100,000 至 400,000 之间，多分散性指数在约 2 和 15 之间。用于本发明的典型聚丙烯，用差示扫描量热计测得其熔点大于约 130°C，较好是大于约 140°C，最好是大于约 150°C。此外，用于本发明的聚丙烯  
25 可以是共聚物、三元共聚物、四元共聚物等，这些共聚物具有乙烯单体单元和/或具有 4-8 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃单体单元，所述共聚单体含量小于 10 重量%。其它合适的共聚单体包括但不限于：1-癸烯、1-十二碳烯、乙烯基环己烯、苯乙烯、烯丙基苯、环戊烯、降冰片烯和 5-甲基降冰片烯。其它合适的聚丙烯树脂是熔体流动指数为 2.5 克/10 分钟的全同立构聚丙烯均聚物树脂，购自 FINA  
30 Oil and Chemical Co., Dallas, TX 的商品名为 3374 的产品。回收利用或再生的聚丙烯(例如废膜或边角料形式)也可以混入聚丙烯中，用量低于约 60 重量%。

正如上文提到的，具有至少约 65%全同立构聚丙烯和最多约 35%的另一种或多种聚合物的混合物也可有利地用于本发明的方法中。这些混合物中合适的附加聚合物包括但不限于：丙烯共聚物、聚乙烯、具有 4-8 个碳原子的单体的聚烯烃，以及其它聚丙烯树脂。

- 5 用于本发明的聚丙烯可任选地包含 1-40 重量%的合成或天然树脂，其分子量在约 300 至 8000 之间，软化点在约 60°C 和 180°C 之间。所述树脂通常选自以下四个大类之一：石油树脂、苯乙烯树脂、环戊二烯树脂和萘烯树脂。可任选的是，以上任何一类中的树脂都可以部分或全部氢化。石油树脂通常具有苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、茚、甲基茚、丁二烯、异戊二烯、戊间二烯
- 10 和/或戊烯作为单体组分。苯乙烯树脂通常具有苯乙烯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和/或丁二烯作为单体组分。环戊二烯树脂通常具有环戊二烯和任选的其它单体作为单体组分。萘烯树脂通常具有蒎烯、 $\alpha$ -蒎烯、二聚戊烯、苧烯、月桂烯和茨烯作为单体组分。

- 正如本领域已知，用于本发明的聚丙烯可任选地包含添加剂和其它组分。
- 15 例如，本发明的膜可包含填料、颜料和其它着色剂，防粘连剂、润滑剂、增塑剂、加工助剂、抗静电剂、成核剂、抗氧化剂和热稳定剂、紫外线稳定剂和其它性能改进剂。较好是，填料和其它添加剂以经选择的有效量加入，以使得不会对本文所述较佳实例获得的性能产生不利影响。这些材料通常在聚合物做成取向膜之前就加入其中(例如在聚合物熔体挤出成膜之前加入该熔体中)。有机
- 20 填料可包括有机的染料和树脂，以及有机纤维(如尼龙和聚酰亚胺纤维)以及其它可任选交联的聚合物，例如聚乙烯、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚酰胺、卤化聚合物、聚甲基丙烯酸甲酯和环烯烃聚合物。无机填料可包括颜料、热解法二氧化硅和其它形式的二氧化硅，硅酸盐(例如硅酸铝或硅酸镁)、高岭土、滑石、硅酸铝钠、硅酸铝钾、碳酸钙、碳酸镁、硅藻土、石膏、硫酸铝、硫酸
- 25 钡、磷酸钙、氧化铝、二氧化钛、氧化镁、氧化铁、碳纤维、炭黑、石墨、玻璃珠、玻璃球、矿物纤维、粘土颗粒、金属颗粒等。在一些应用中，在本发明的双轴取向过程中在填料颗粒周围形成空隙是有利的。许多有机和无机填料还可有效地用作防粘连剂。或者，还可使用润滑剂，如聚二甲基硅油、金属皂、蜡、高级脂肪族酯、高级脂肪族酰胺(如芥酰胺、油酰胺、硬脂酰胺和山萘酰胺)。
- 30 还可以使用抗静电剂，包括脂族叔胺、甘油单硬脂酸酯、烷烃磺酸碱金属盐、乙氧基化或丙氧基化的聚二有机基硅氧烷、聚乙二醇酯、聚乙二醇醚、脂

肪酸酯、乙醇酰胺、一甘油酯和二甘油酯，乙氧基化脂肪胺。还可混入有机或无机成核剂，例如二苄基山梨糖醇或其衍生物、喹吡啶酮及其衍生物、苯甲酸的金属盐(如苯甲酸钠)、二(4-叔丁基苯基)磷酸钠、二氧化硅、滑石和膨润土。还可以有利地使用抗氧化剂和热稳定剂，包括酚类(例如，四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯]和1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯)，硬脂酸和碳酸的碱金属和碱土金属盐。还可向聚合物中混入其它添加剂来成膜，这些添加剂例如是阻燃剂、紫外线稳定剂、相容剂、抗菌剂(如氧化锌)、导电体、导热体(如氧化铝、氮化硼、氮化铝和镍颗粒)。

所得膜具有所希望的均匀性能，能很好地适用于许多用途。本发明膜的一个较佳用途是作为胶带背衬。胶带背衬的厚度宜为约 0.020 至约 0.064 毫米。正如本领域已知，背衬涂覆有一层合适的任何粘合剂，背衬还可具有任意的剥离层或低粘合性的背胶层。

粘合剂可以是本领域已知的任何粘合剂。较好的是那些通过压力、热或其组合能活化的粘合剂。合适的粘合剂包括基于丙烯酸酯、橡胶树脂、环氧化物、聚氨酯或其组合的粘合剂。粘合剂可以以溶液、水基或热熔涂覆方法加以施涂。粘合剂可包括热熔涂覆制剂、转移涂覆制剂、溶剂涂覆制剂和胶乳制剂，以及层压、热活化和水活化的粘合剂和粘结剂。有用的粘合剂包括压敏粘合剂。已知压敏粘合剂具备的性能包括：干粘性和永久粘性，用不超过指压的压力即可粘合，以及足以保持在被粘体上的能力。有用粘合剂的例子包括大体组成为以下物质的粘合剂：聚丙烯酸酯；聚乙烯基醚；二烯橡胶，如天然橡胶、聚异戊二烯和聚丁二烯；聚异丁烯；聚氯乙烯；丁基橡胶；丁二烯-丙烯腈聚合物；热塑性弹性体；嵌段共聚物，如苯乙烯-异戊二烯和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)嵌段共聚物、乙烯-丙烯-二烯聚合物，和苯乙烯-丁二烯聚合物；聚 $\alpha$ -烯烃；非晶态聚烯烃；硅氧烷；含乙烯的共聚物，如乙烯-乙酸乙烯酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯的共聚物；聚氨酯；聚酰胺；环氧化物；聚乙烯基吡咯烷酮和乙烯基吡咯烷酮共聚物；聚酯；以及上述物质的混合物或共混物(连续或非连续相)。此外，粘合剂可含有添加剂，例如增粘剂、增塑剂、填料、抗氧化剂、稳定剂、颜料、分散用材料、固化剂、纤维、长丝和溶剂。此外还可任选地用任何已知方法来固化粘合剂。

对有用压敏粘合剂的概述可见于 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 卷 13, Wiley-Interscience Publishers (New York, 1988)。有用压敏

粘合剂的其它说明可见于 Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 卷 1, Interscience Publishers (New York, 1964)。

用作胶带背衬的膜可任选地进行处理以改进对随后涂覆层的粘合力, 该处理可通过进行火焰或电晕放电或其它表面处理(包括化学底涂)来进行。

- 5 参考以下详细实施例再说明本发明的操作。这些实施例用来进一步说明多种具体的较佳实例和技术。然而, 应该理解可以作出许多改动和变化而仍在本发明的范围内。

#### 实施例 1-6

- 10 以下实施例在直线电动机拉幅机上制备, 该拉幅机如上文所述的'225 专利中所述。该拉幅机在每对驱动夹之间有两个从动夹。挤出一张连续的聚丙烯流延片(Fina 3374x, 得自 Fina Chemical, Houston, Texas), 其厚度约为 0.054 英寸(1.4 毫米)、宽度为 9.6 英寸(244 毫米), 并使其在冷却辊/水浴体系上骤冷。使该膜从一套红外加热器(IR 加热器)之间经过, 然后进入直线电动机拉幅机烘箱
- 15 内。IR 加热器温度、烘箱预热区温度(区段 1-3)和拉伸区温度(区段 4-6)如表 1 所示。在拉伸区开始处区段 4 入口用 IR 高温计测得的膜片料温度也示于表 1。对于实施例 1-6, 拉伸后道处理温度如下: 区段 7: 160°C, 区段 8 和 9: 165°C。此外在这些实施例的每一个中, 最终拉伸比是纵向(MD)为 7:1, 横向(TD)为 7:1。以下还给出了发生 MD 拉伸的区段(4, 4-5 或 4-6)。在这些实施例的每一个中,
- 20 在区段 4-6 中进行 TD 拉伸。所有这些拉伸分布对于机器位置是线性的, 并包括发生在区段 8 和 9 中沿两个方向的 10%拉伸松弛。实施例 1-3 关闭了边缘冷却空气。实施例 4-6 包括边缘冷却空气, 其它条件分别对应于实施例 1-3。

表 1 -- 拉伸条件

Ex.	IR 加热 (°C)	预热区温度(°C)			拉伸区温度(°C)			膜片料温 度 (°C)	MD 拉 伸区	边缘冷却空 气温度(°C)	
		Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6			Z6	Z7
1	700	185	178	178	165	164	163	144.5	4	-	-
2	740	192	186	176	162	161	160	-	4-5	-	-
3	680	193	185	180	166	164	163	148	4-6	-	-
4	700	185	178	178	165	164	163	144.1	4	73.2	75.3
5	740	192	186	176	162	161	160	-	4-5	140.5	85.1
6	680	193	185	180	166	164	163	148	4-6	74.4	77.8

在输出膜上测量夹距，计算从动夹滞后，结果示于表 2。理想的从动夹夹距定义为接连的驱动夹  $D_1$  (前向)和  $D_2$  (后向)之间间距的 1/3。从动夹  $I_1$  是驱动夹之间两个从动夹中前面那一个，从动夹  $I_2$  是后面那一个。表 2 中  $D_1-I_1$ 、 $I_1-I_2$  和  $I_2-D_2$  的值是与理想间距的偏差百分率，正数表示间距比理想的宽，负数表示间距比理想的窄。 $D_1-I_1$  表示前面的驱动夹和前面的从动夹之间间距与理想间距的偏差百分率， $I_1-I_2$  是两个从动夹之间间距与理想间距的偏差百分率， $I_2-D_2$  是后面的从动夹和后面的驱动夹之间间距与理想间距的偏差。用  $D_1-I_1$  与理想间距的偏差百分率减去  $I_2-D_2$  与理想间距的偏差百分率，计算得到总的夹滞后值。四舍五入的结果使得表 2 “总值”一栏中的一些数值与  $D_1-I_1$  和  $I_2-D_2$  栏的差值在十进制最后一位上相差一个单位。对位于拉幅机第一侧上的那套夹具和位于拉幅机相对的第二侧上的那套夹具，均报道了所有数据。



表 2

Ex.	第一侧				第二侧			
	D <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> -I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	总值	D <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> -I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	总值
1	3.5	-1.0	-2.5	6.1	2.1	-1.1	-1.0	3.1
2	12.8	-1.7	-11.1	23.9	8.6	-1.5	-7.1	15.7
3	5.3	-0.3	-5.0	10.3	3.7	0.0	-3.7	7.5
4	2.7	-0.7	-2.1	4.8	0.4	-0.5	0.1	0.3
5	11.0	-1.4	-9.5	20.5	6.4	-1.0	-5.4	11.8
6	-1.7	-1.0	2.7	-4.4	-2.5	-0.9	3.4	-5.9

从表 2 的结果可见，当实施例 4 附加了边缘冷却时，实施例 1 中在一侧为 6.1、另一侧为 3.1 的从动夹滞后被分别降低至 4.8 和 0.3。此外，实施例 5 加入了边缘冷却，使得实施例 2 中 23.9 和 15.7 的从动夹滞后分别被降低至 20.5 和 11.8。实施例 6 中加入边缘冷却，使得实施例 3 的 10.3 和 7.5 的从动夹滞后分别变成从动夹超前-4.4 和-5.9。这些实施例还表明，若从动夹滞后可以减小(实施例 4 和 5)，或者转变为从动夹超前(实施例 6)，那么可以发现一套能获得理想从动夹夹距的边缘冷却条件。

10

#### 实施例 7-10

以下实施例在直线电动机拉幅机上制备，该拉幅机如上文所述的'225 专利中所述。该拉幅机在每对驱动夹之间有两个从动夹。挤出一张连续的聚丙烯流延片(Fina 3374x，得自 Fina Chemical, Houston, Texas)，其厚度约为 0.054 英寸(1.36 毫米)、宽度为 13.8 英寸(350 毫米)，并使其在冷却辊/水浴体系上骤冷。使该膜从一套红外加热器(IR 加热器)之间经过，然后进入直线电动机拉幅机烘箱内。对于实施例 7-10，IR 加热温度设定在 500°C，烘箱预热区温度(区段 1-3)分别设定为 207°C、205°C 和 193°C，拉伸区温度(区段 4-5)分别设定为 160°C 和 155°C。松弛(区段 6)和拉伸后道处理(区段 7-9)的温度设定列于表 3。在这些实施例的每一个中，最终拉伸比是纵向(MD)为 6.3:1 和横向(TD)为 6.3:1。在区段 4 和 5 内同时进行 MD 和 TD 拉伸。所有这些拉伸分布对于机器位置是线性的，并包括发生在区段 6 中沿 MD 和 TD 方向的 10%拉伸松弛。

20

实施例 7

实施例 7 在区段 6 内引入冷却空气，比区段 5 的温度低 5℃。

5 实施例 8

按照实施例 7 制备实施例 8，不同的是在区段 6 内使用 15℃ 的冷却。

实施例 9

按照实施例 7 制备实施例 9，不同的是在区段 6 内使用 20℃ 的冷却。

10

实施例 10

按照实施例 7 制备实施例 10，不同的是在区段 6 内使用 25℃ 的冷却，在区段 7 内再冷却 5℃。

15

表 3 - 拉伸条件

实施例	松弛区温度(℃)	退火区温度(℃)		
	区段 6	区段 7	区段 8	区段 9
7	150	150	140	130
8	140	140	140	130
9	135	135	135	130
10	130	125	125	125

在输出膜上测量夹距，如上所述计算从动夹滞后并列于表 4。对位于拉幅机第一侧上的那套夹具和位于拉幅机相对的第二侧上的那套夹具，均报道了所有数据。

表 4

Ex.	第一侧				第二侧			
	D <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> -I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	总值	D <sub>1</sub> -I <sub>1</sub>	I <sub>1</sub> -I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> -D <sub>2</sub>	总值
7	7.9	-1.4	-6.3	14.2	4.8	-1.1	-3.7	8.5
8	3.7	-1.6	-2.2	5.9	2.0	-1.6	-4	2.4
9	0.6	0.6	-1.2	1.8	2.6	0.2	-1.6	4.1
10	1.3	-1.7	0.4	0.9	-0.7	-1.3	1.9	-2.6

由表 4 结果可见，在拉伸开始后加入足够量的区段冷却能降低实施例 7 中一侧为 14.2 而另一侧为 8.5 的从动夹滞后，如实施例 8-10 可见。特别是如实施例 9 和 10 所述，总滞后量小于 5%。

#### 实施例 11

以下实施例在直线电动机拉幅机上制备，该拉幅机如上文所述的'225 专利中所述。该拉幅机在每对驱动夹之间有两个从动夹。挤出一张连续的聚丙烯流延片(Fina 3374x，得自 Fina Chemical, Houston, Texas)，其厚度约为 0.055 英寸(1.39 毫米)、宽度为 13.8 英寸(350 毫米)，并使其在冷却辊/水浴体系上骤冷。使该膜从一套红外加热器(IR 加热器)之间经过，然后进入直线电动机拉幅机烘箱内。IR 加热温度设定在 600℃，烘箱预热区温度(区段 1-3)分别设定为 184℃、177℃和 156℃，拉伸区温度(区段 4-5-6-7)分别设定为 152℃、170℃、170℃和 170℃。松弛(区段 8)和拉伸后道处理(区段 9)的温度均设定为 158℃。在本实施例中，最终拉伸比是纵向(MD)为 5.8:1 和横向(TD)为 9.0:1。在区段 4 和 5 内进行 MD 拉伸，在区段 4-7 内进行 TD 拉伸。所有这些拉伸分布包括发生在区段 8 中沿两个方向的 10%拉伸松弛。

上述的试验和试验结果只是用来说明而非预言，预计试验过程中的变化会得出不同的结果。

本发明通过参考数个实例加以说明。上文的详细说明和实施例只是用于更清楚地理解本发明，而不应认为是不必要的限制。本领域技术人员在不偏离本发明范围的情况下显然能对所述实例作出许多改变。因此，本发明的范围不应局限于本文所述的具体细节和结构，而应受限于权利要求书所述的结构及其等同物。

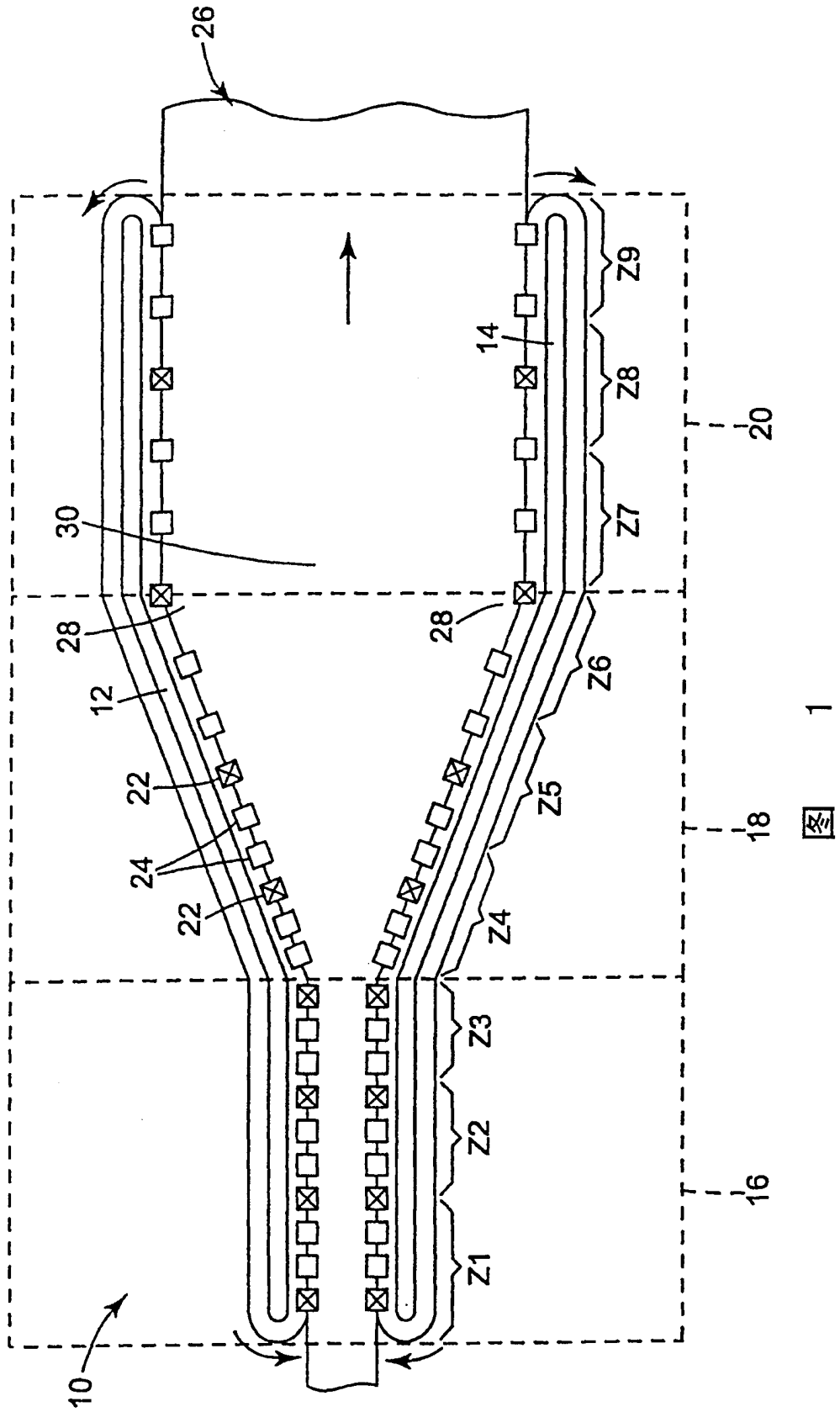


图 1

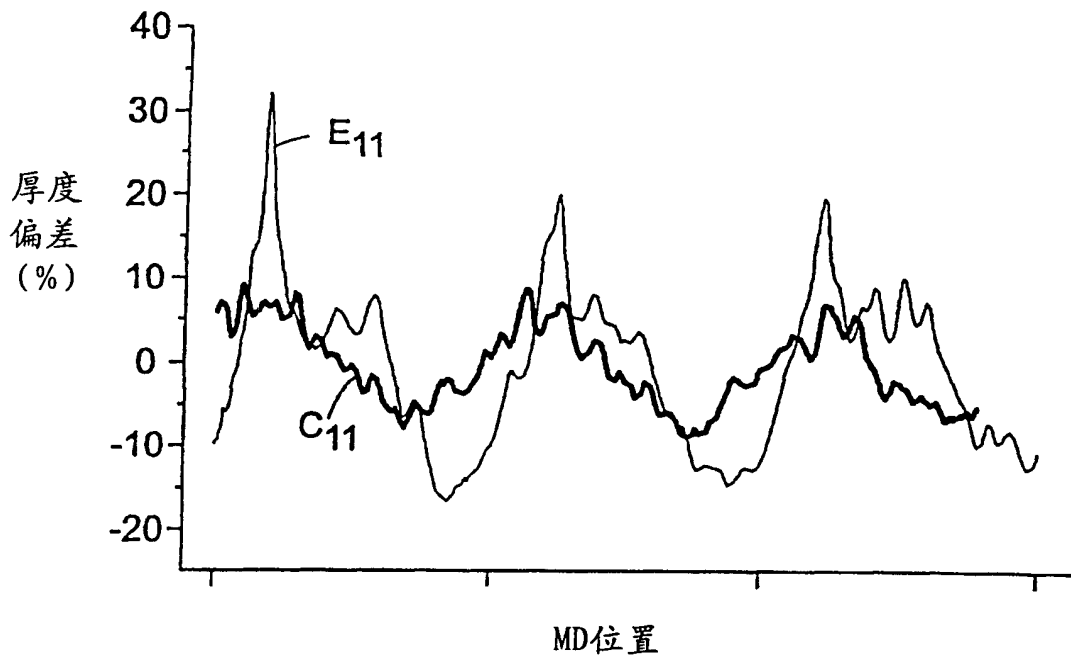


图 2

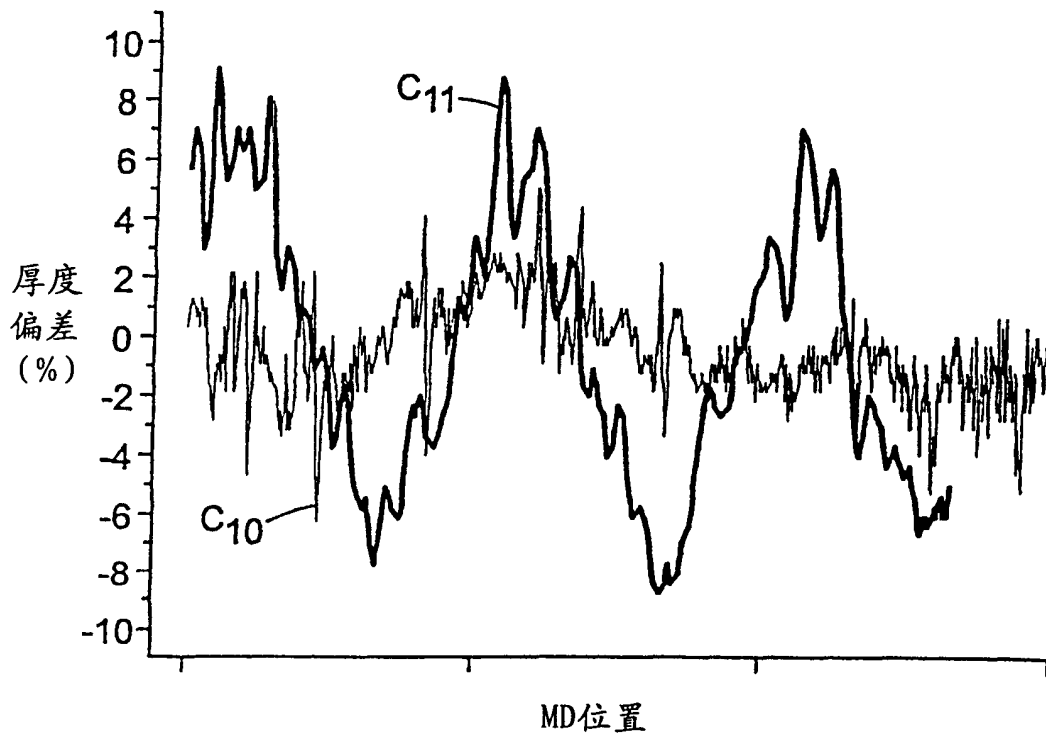


图 3