

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95119954.4

[45]授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1077026C

[22]申请日 1995. 10. 19 [24]颁证日 2002. 1. 2

[21]申请号 95119954.4

[30]优先权

[32]1994. 10. 19 [33]EP [31]94203035.4

[73]专利权人 克里奥瓦克公司

地址 美国南卡罗莱纳州

[72]发明人 M·帕里利 T·福纳西罗

[56]参考文献

US4247584A 1981. 1. 27 B65D65/40

审查员 陆建军

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 4 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 改进了机械性能的多层热可收缩薄膜

[57]摘要

本发明涉及一种多层热可收缩薄膜,它包含一热封层(a);一内层(b);一内层(c),该层与层(b)面对面接触;和一附加层(d),该层面对面地与层(c)的侧面接触;该层(c)的侧面不与层(b)接触;层(b)、(c)和(d)的组成详述于说明书中

本发明的热可收缩薄膜具有非常好的机械性能,例如耐刺穿,高收缩和良好光学性能,它特别适合于例如冷冻食品的包装。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种多层热可收缩薄膜, 包含一可热封层(a); 一内层(b), 它包含选自含有 4—28% (重量) 乙酸乙烯酯单元和具有小数熔体指数的乙烯—乙酸乙烯酯共聚物和含有 9—28% (重量) 丙烯酸烷基酯单元和具有小数熔体指数的乙烯—丙烯酸烷基酯的聚合物; 一内层(c), 面对面与层(b)接触, 它包含选自乙烯—丙烯酸共聚物, 乙烯—甲基丙烯酸共聚物, 乙烯—乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯—丙烯酸烷基酯共聚物, 非均相乙烯— α —烯烃共聚物和均相乙烯— α —烯烃共聚物的聚合物; 和一附加层(d), 它包含选自含有 4—28% (重量) 乙酸乙烯酯单元和具有小数熔体指数的乙烯—乙酸乙烯酯共聚物和含有 9—28% (重量) 丙烯酸烷基酯单元和具有小数熔体指数的乙烯—丙烯酸烷基酯共聚物的聚合物, 并面对面与层(c)侧面接触, 该层(c)侧面不与层(b)接触; 其中层(c)的组成不同于层(b)和(d), 层(b)和层(c)之间及层(d)和层(c)间的重量比包含在 0.125 至 1 及 8 至 1 之间。

2. 权利要求 1 的多层热可收缩薄膜, 其中内层(b)和附加层(d)各自包含选自含有 4—28% (重量) 乙酸乙烯酯单元和具有小数熔体指数的乙烯—乙酸乙烯酯共聚物的聚合物。

3. 权利要求 2 的多层热可收缩薄膜, 其中层(b)和附加层(d)各自包含含有 9—19% (重量) 乙酸乙烯酯单元和具有小数熔体指数的乙烯—乙酸乙烯酯共聚物, 和内层(c)包含选自乙烯—丙烯酸共聚物和乙烯—甲基丙烯酸共聚物的聚合物。

4. 根据上述权利要求 1 至 3 的任一的薄膜, 其中可热封层(a)包含

选自非均相乙烯- α -烯烃共聚物,均相乙烯- α -烯烃共聚物,乙烯-丙烯共聚物,乙烯-丙烯-丁烯共聚物和包括离聚物的乙烯与丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚物的聚合物。

5. 根据权利要求4的薄膜,其中可热封层(a)包含选自VLDPE和单入活点或金属茂乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物。

6. 根据权利要求1-3任一项的薄膜,其中层(b)和(c)及层(d)和(c)之间的重量比是在0.25至4范围内。

7. 根据权利要求6的薄膜,其中所述比例是在0.5至2的范围内。

8. 根据权利要求2或3的薄膜,其中内层(b)和/或附加层(d)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有乙酸乙烯酯单元的重量为11至15%。

9. 根据权利要求1-3任一项的薄膜,其中内层(b)和/或附加层(d)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有熔体指数 < 0.5 。

10. 根据权利要求1-3任一项的薄膜,其中内层(c)包含含有至少8%(重量)的丙烯酸或甲基丙烯酸单元的乙烯-丙烯酸或乙烯-甲基丙烯酸共聚物。

11. 根据权利要求1-3任一项的薄膜,其中薄膜是部分或完全在剂量最高达约14MRad, 的范围内辐射的。

12. 根据权利要求1-3任一项的薄膜,其中可热封层(a)是面对面与层(b)接触。

13. 根据权利要求1-3任一项的薄膜,该薄膜无隔离层。

14. 根据权利要求1的薄膜,其中附加层(e)是与层(d)接触提供具有至少5层的结构,所述层(e)包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,

乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物,既可以游离酸又可以离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物,非均相和均相乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物。

15. 根据权利要求1 的薄膜,其中附加层(f)是与层(d) 接触和附加外层(g)是与所述层(f)接触以提供含有至少六层的结构,其中所述层(g)包括选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物,既可以游离酸又可以离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物,非均相或均相乙烯- α -烯烃共聚物,聚酯和聚酰胺的聚合物,和所述层(f)包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物,既可以游离酸又可以离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物,非均相或均相乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物,当外层(g)包含共聚酯或聚酰胺时,(f)层优选是改性聚烯烃。

16. 根据权利要求1 的薄膜,其中附加层(h)是面对面与层(d)接触,附加层(j)外表面层和附加层(i)是位于层(h)和层(j) 之间以提供含有至少七层的结构,其中层(j)包含选自乙烯- 乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物,既可以游离酸又可以离子化的形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物,非均相和均相乙烯- α -烯烃共聚物,聚酯和聚酰胺的共聚物的聚合物,附加层(i)包括选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯- 丙烯酸烷基酯共聚物,既可以游离酸又可以离子化的形式的乙烯- 丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物, 非均相和均相乙烯- α - 烯烃共聚物和当外层(j) 包含共聚酯或聚酰胺时,(j)层优选是改性聚烯烃,和层(h)包含选自乙烯- 乙酸 乙烯酯共聚物,既可以游离酸又可以离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲 基丙烯酸共聚物,和非均相和均相乙烯- α -烯烃共聚物。

17. 根据权利要求16的薄膜, 其中层(h)包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 层(i)包含选自既可以游离酸又可以离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物和非均相和均相乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物, 和层(j)包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

18. 根据权利要求17的薄膜, 其中层(h)和/或层(j)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有乙酸乙烯酯单元的量9-19%(重量)。

19. 根据权利要求17或18的薄膜, 其中层(h)或/和(j)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有熔体指数 <0.5 。

20. 根据权利要求1的薄膜, 其中附加层(h)是与层(d) 面对面接触, 附加层(j)是外面表面层和附加层(i)位于层(h)和层(j) 之间以提供含有至少七层的结构, 其中层(j)包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物, 既可以游离酸又可以离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物, 均相或非均相乙烯- α -烯烃共聚物, 聚酯和聚酰胺的聚合物, 层(i)包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物和非均相或均相乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物, 和层(h)包含PVDC。

21. 根据权利要求20的薄膜, 其中层(i)或/和(j)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有熔体指数 <0.5 。

22. 根据权利要求1至12中任一项的薄膜, 其特征还在于在结构顺序中由隔离聚合物树脂构成的作为内层的氧隔离层是继之层(d)的。

改进了机械性能的多层热可收缩薄膜

本发明一般涉及热塑性热可收缩包装薄膜,尤其是涉及具有高收缩性,良好光学性能及改进了机械性能的特别适合包装食品产品的多层热可收缩薄膜。

已发现热可收缩热塑性薄膜在食品(肉,干酪,家禽等)和非食品产品的包装工业中有许多有用的应用。

一般地说,用热可收缩热塑性薄膜包装食品和非食品产品包括成形热可收缩包装材料,部分或全部包着产品(例如通过将制品放入由该薄膜制造的袋中),除去包装内部过量的空气(例如真空袋),密封包装并随后将包装暴露在热源中由此导致热可收缩薄膜收缩并符合包装物品的外形。

这些薄膜应提供的包装物品具有吸引人的外观和于此同时良好机械性能,它应保证保护包装产品而不受外界影响。

具有吸引人的外观主要取决于薄膜的光学和收缩性能。

事实上,薄膜的透明性、亮度和光泽度有助于有审美能力的消费者对包装产品产生兴趣。良好的光学性能也允许在销售期间和购买处最终使用者对包装产品的充分观察。

与所用材料收缩特性有关的收缩性能,并由薄膜制造所用工艺给于薄膜收缩性能也给于有吸引人的包装外观,后者给于包装制品具有结实、光滑的外观。对于食品应用方面,制造薄膜有用工艺包

括在低于薄膜中存在的至少一种聚合物的熔融温度下通过加热流延材料所进行的定向步骤,所述温度一般低于 100°C ,优选在 $80-95^{\circ}\text{C}$ 之间。一旦在包装中使用,如此得到的薄膜加热到接近于它的定向温度的温度就收缩到它原来没有定向的尺寸。

还有所需性能,特别在薄膜被用于包装硬和韧的制品例如冷冻食品情况下,包装食品先是新鲜状态,然后冷冻情况下,以及直接包装新鲜状态的食品情况下,都要有高的机械性能,需要具有这种性能避免包装的制品可能常出现凸出物、可能刺穿和损坏薄膜。此外,由于冷冻食品的较长贮存周期,它的分配环节常常比新鲜食品包括更多步骤,这些食品具有限定的贮存周期,因此,包装材料需要有足够强度来满足在这些步骤中所包括的处理。

本发明提供一种多层薄膜,它具有很好的机械性能,例如耐刺穿和耐毁坏性,高的低温收缩和良好光学性能。

本发明特别涉及多层热可收缩薄膜,该薄膜包含一可热封层(a);

一内层(b),它包含选自含有4-28%(重量)乙酸乙烯酯单元并具有小数溶体指数的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物和含有9-28%(重量)丙烯酸烷基酯单元并具有小数溶体指数的乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物的聚合物;

一内层(c),面对面与层(b)接触,它包括选自乙烯-丙烯酸共聚物,乙烯-甲基丙烯酸共聚物,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物,非均相乙烯- α 烯烃共聚物和均相乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物;和

一附加层(d),它包含选自含有4-28%(重量)乙酸乙烯酯单元并具有小数溶体指数的乙烯-乙酸乙烯酯和含有9-28%(重量)丙烯酸烷

基酯单元并具有小数溶体指数的乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物的聚合物;面对面与层(c)的侧面接触而该层(c)的侧面不与层(b)接触;其中层(c)的组成不同于层(b)和层(d)的,层(b)和层(c)间及层(d)和层(c)间的重量比包含在0.125-1和8-1之间。

在一优选实施方案中,本发明涉及如上所述多层热可收缩薄膜,其中内层(b)和(d)各自包含选自含有4-28%重量乙酸乙烯酯单元和具有小数溶体指数的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的聚合物。

在本发明更优选实施方案中涉及一种如上所述多层热可收缩薄膜,其中内层(b)和(d)各自含有含9-19%(重量)乙酸乙烯酯单元并具有小数溶体指数的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物,和内层(c)面对面与层(b)和(d)接触,它含有选自乙烯-丙烯酸共聚物和乙烯-甲基丙烯酸共聚物的聚合物。

试验结果表明本发明的薄膜具有很好收缩性,光学性及机械性能,由于这些性能使得薄膜特别适合于如冷冻食品的包装。

本发明的热可收缩薄膜具有至少四层热塑性材料,一层(层(a))是外层,被叫做可热封层;当层(b)和(c)不是本发明的多层结构的外层或表面层时,它们是内层;而层(d)在四层结构的情况下可以是外层或表面层,但是在至少一附加聚合物层按与所述层(d)面对面接触合并到薄膜中情况下,它也可可是内层,也应理解到附加聚合物层也可以插入热封层(a)和内层(b)间的薄膜中。

在本说明书和伴随的权利要求中:

术语"薄膜"是指具有厚度最高达大约150 μ 的平坦或管状热塑性材料的软结构。

术语"热可收缩"是指当经4秒加热到90°C,在纵向和横向至少一

向收缩至少15%原尺寸的薄膜。定量测定按ASTMD 2732 进行, 如1990 ASTM标准的年鉴Vol.08.02, pp.368-371中陈述的。

正如说明书中所用, 短语"纵向"或"轴向(Machine direction)", 说明书缩写"MD"是指"沿着薄膜长度"方向, 即挤塑和/或贴面过程中所形成的薄膜的薄膜的方向。

正如说明书中所用, 短语"横向", 说明书中缩写的"TD"是指薄膜的横向, 垂直于纵向。

术语"小数熔体指数"是指小于1 的熔体指数, 其中熔体指数按ASTMD-1238条件E, 在190℃下测定, 并以克数/10分记录。

正如说明书中所用短语"密封层(sealing layer)", "可热封层"(heat-sealable layer)和"热封层"(heat sealing layer), 是指在薄膜本身, 相同或其它薄膜的其它薄膜层, 和/ 或不是薄膜的其它制品的热封中所包含的外层薄膜层, 或数层。

正如说明书中所用短语"内层"("inner layer") 和"内层"("internal layer") 是指其两个基本表面与其它薄膜的层直接粘合的多层薄膜的任何层。

正如说明书中所用短语"外层"是指含有小于其两个基本表面与其它薄膜的层直接粘合的薄膜的任何薄膜的任何薄膜层。

正如说明书中所用短语"内层(inside layer)" 是指包装产品的多层薄膜的外层, 相对于多层薄膜的其它层此层紧靠产品。根据通过环形模头同步共挤出的同心排列层的多元的最内层也可使用"内层"。

正如说明书中所用短语"外层"是指包装产品的多层薄膜的外层, 相对于多层薄膜的外层它最远离产品。根据通过环形模头同步共挤

出的同心排列层的多元的最外层,也可使用"外层"。

正如说明书中所用术语"粘合"是包括使用热合或其它方法直接粘合到另一薄膜上,以及使用在两薄膜之间应用粘合剂粘合到另一薄膜上。

正如说明书中用于薄膜层的短语"直接粘合" 定义为从属薄膜层粘合到目的薄膜层上。而没有增粘层,粘合剂,或在之间的其它层。在该情况下,层之间直接粘合的短语"面对面接触" 一般是在整个说明书中都使用。反之,正如说明中所用的"之间" 词是用于两其它特定层之间表示的薄膜层,它包括从属层直接粘合到从属层在其中的两其它层上,以及包括没有直接粘合二其它层的任一个或两个,从属层是在其中间(即可能在从属层和从属层在其中间的一层或多层之间使用一或更多附加层。

正如说明书中所用,所用术语"均聚物" 是指由单一单体聚合产生的聚合物,即基本上由单一类的重复单元组成的聚合物,而术语"共聚物"是指由至少两种不同单体进行聚合反应所生成的聚合物。例如,术语"共聚物"包括乙烯和 α -烯烃,例如己烯-1 的共聚合反应产物。然而术语"共聚物"也包括如乙烯,1-丁烯,1-己烯和1-辛烯的混合物的共聚合产物。

术语"聚合物"是包括如上定义的"均聚物"和"共聚物"。

正如说明中所用,短语"非均相聚合物" 是指分子量相当宽变化和组成分布相当宽变化的聚合反应产物, 即如使用一般Ziegler-Natta催化剂制备的典型聚合物。

非均相聚合物在本发明所用薄膜各层中是有用的。尽管有几个例外(例如TAFMER™线型均相乙烯/ α - 烯烃共聚物, 由MiTsui

Petrochemical corporation使用Ziegler-Natta催化剂生产的), 但是非均相聚合物一般含有相当宽的各种链长和共聚单体百分数。

正如说明书中所用, 短语"均相聚合物" 是指有相当窄的分子量分布和相当窄的组成分布的聚合反应产物。

均相聚合物在结构上不同于非均相聚合物, 因为均相聚合物呈现链内共聚单体相当均匀序列, 在全部链中镜式序列分布, 以及全部链长相似, 即窄的分子量分布, 此外, 均相聚合物一般用金属茂, 或其它单活点类型催化剂, 而不是使用Ziegler-Natta 催化剂制备的。

正如说明书中所用, 术语"聚烯烃"是指任何聚合的烯烃, 所述聚烯烃可能是线型、支链、环状、脂族、芳族, 取代或非取代的。尤其是在术语聚烯烃中所包括的是烯烃的均聚物, 烯烃的共聚物, 一种烯烃与可与烯烃进行共聚合的非烯烃共聚单体, 例如乙烯基单体的共聚物, 及其改性聚合物等, 特定例子包括聚乙烯均聚物, 聚丙烯均聚物, 聚丁烯, 乙烯- α -烯烃共聚物, 丙烯- α -烯烃共聚物, 丁烯- α -烯烃共聚物, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物, 乙烯-丙烯酸丁酯共聚物, 乙稀-丙稀酸共聚物, 乙烯-甲基丙烯酸共聚物, 改性聚烯烃树脂, 离聚物树脂, 聚甲基戊烯等。

改性聚烯烃树脂是包括由烯烃的均聚物或其共聚物与不饱和羧酸, 例如马来酸, 富马酸或类似物, 或其衍生物例如酐, 酯或金属盐或其类似物进行共聚合而制备的改性聚合物。它也可以通过将一种不饱和羧酸例如马来酸、富马酸或其类似物, 或其衍生物例如酐、酯或金属盐或其类似物插入烯烃均聚物或共聚物中而制得。

所述改性聚烯烃的例子是马来酸或酐接枝到乙烯-乙酸乙烯酯共聚物上的接枝共聚物, 稠环羧酸酐接枝到聚乙烯上的接枝共聚物,

这些接枝共聚物的树脂混合物以及与聚乙烯或乙烯- α -烯烃共聚物的混合物。

正如说明书中所用,短语"乙烯- α -烯烃共聚物"是包括聚乙烯共聚物的各种各样的组,尤其是这种短语包括所述非均相材料如线型低密度聚乙烯(LLDPE), 很低和超低密度聚乙烯(VLDPE和ULDPE), 以及均相聚合物例如金属茂催化的EXACT™线型均相乙烯- α -烯烃共聚物树脂。可由Exxon Chemical Company(在Baytown, Texas 得到)和TAFMER™线型均相乙烯- α -烯烃共聚物树脂, 可由 Mitsui petrochemical Corporation得到。其它乙烯- α -烯烃共聚物, 例如长链支化均相乙烯- α -烯烃共聚物(可从Dow Chemical company 得到, 称AFFINITY™树脂也被包括在内, 作为本发明有用的其它类型均相乙烯- α -烯烃共聚物。

术语"乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸共聚物"是指乙烯与选自丙烯酸和甲基丙烯酸的可共聚合的烯属不饱和羧酸单体的共聚物。共聚物典型含有约4至约18%(重量)的丙烯酸或甲基丙烯酸单元。所述共聚物也可以含有其中共聚合的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯, 例如丙烯酸或甲基丙烯酸正丁酯或丙烯酸或甲基丙烯酸异丁酯。所述共聚物可以是游离酸形式以及离子化或部分离子化形式, 其中中和阳离子可以是任何合适的金属离子, 例如碱金属离子。锌离子或其它多价金属离子; 在后者情况下, 共聚物也称为离聚物。

除非另有特定说明, 说明书中所用术语"乙烯-乙酸乙烯酯共聚物"或"EVA"是指由乙烯和乙酸乙烯酯单体形成的共聚物, 其中共聚物中乙烯衍生的单元以主要量存在; 优选在约60-至约98%(重量)之间存在, 共聚物中乙酸乙烯酯衍生的单元以少量存在, 优选在约2-约

40%(重量P之间,除非另有特定说明,所述共聚物的熔体指数不限于 $< 1.0\text{g}/10\text{分}$ 。

正如说明书中所用,术语"乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物是指乙烯与丙烯酸烷基酯例如丙烯酸甲酯,丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯的共聚物,其中共聚物中乙烯衍生的单元以主要量存在,丙烯酸烷基酯衍生的单元以少量存在,优选在约2-约28%(重量)之间。在此情况下,除非另有特定说明,术语是指乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物,其熔体指数可以是小数或 $\geq 1\text{g}/10\text{分}$ 。

术语PVDC是指偏二氯乙烯共聚物,其中共聚物的主要量含有偏二氯乙烯及共聚物的少量含有一种或多种可共聚合的不饱和单体,典型的是氯乙烯和丙烯酸烷基酯(例如丙烯酸甲酯)或其按不同比例的混合物。一般说所述PVDC含有增塑剂和/或稳定剂(如现有技术中所已知的)。

术语EVOH是指乙烯-乙烯酯共聚物,一般是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的皂化产物,其中乙烯含量典型包含20-60%(摩尔)之间,皂化度一般高于85%,优选高于95%。

正如说明书中所用,术语聚酰胺是指聚酰胺和共聚聚酰胺两种,即可是脂族的又可以是芳族的。

适合的聚酰胺包括无定型聚酰胺,这些聚合物通常称作例如尼龙6,尼龙66,尼龙6-66,尼龙610,尼龙12,尼龙69及尼龙6-12,以及他们的任何混合物。

对于本发明目的,术语聚酯也包括共聚聚酯和聚醚/聚酯(即嵌段共聚物),例如通过典型的芳族二羧酸,例如间苯二酸和优选对苯二酸与一种或多种二醇,例如乙二醇,丁二醇和环己二甲醇进行共聚

合而得到的这些产物。

在本发明的薄膜中,可热封层(a)可以是任何惯用可热封层。所述层可以例如包括VLDPE(非均相乙烯(C_4-C_8)- α -烯烃共聚物,其密度 $\leq 0.915g/cc$),LLDPE(非均相乙烯-(C_4-C_8)- α -烯烃共聚物,其密度 $> 0.915g/cc$),单活点或金属茂催化的均相乙烯- α -烯烃共聚物(即,乙烯-(C_4-C_8)- α -烯烃共聚物特征在于窄的组成分布和窄的分子量分布,以及包括使用均相所谓金属茂或单活点催化剂制造的方法),乙烯-丙烯共聚物,乙烯-丙烯-丁烯共聚物,包括离聚物的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物等等。具有良好热封性能的聚合物的混合也可使用。

在优选实施方案中,可热封层(a)包含VLDPE或单活点乙烯- α -烯烃共聚物,例如在WO 93/03093,US-A-5206075,US-A-5241031,WO 90/03414,US-A-5272236,和US-A-5278272中所述的这些。

当层(b)和/或(d)含有乙烯-乙酸-乙烯酯共聚物时,优选含有乙酸乙烯酯单元的重量在4-28%,更优选9-19%及甚至更优选11-15%之间。小数熔体指数优选 < 0.5 ,更优选 < 0.40 ,最优选 ≤ 0.35 。

层(b)和(d)的乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物优选是含有9-28%(重量)的丙烯酸甲酯单元的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、或含有9-24%(重量)丙烯酸丁酯单元的乙烯-丙烯酸丁酯共聚物。所述乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物的小数熔体指数优选 < 0.7 ,更优选 < 0.5 。

层(b)和(d)的乙烯-乙酸乙烯酯或乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物可以相同或不同,只要这两种共聚物分别都含有乙酸乙烯酯和/或丙烯酸烷基酯单元的重量在上述范围内并具有小数熔体指数。

对于内层(c),优选的乙烯-丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸共聚物含

有至少8%(重量)丙烯酸或甲基丙烯酸单元和更优选为约10-14%(重量)。

对于层(c),优选的乙烯-乙酸乙酯和乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物含有乙酸乙烯酯和丙烯酸烷基酯衍生的单元的量高于18%。

对于用于层(c)的非均相乙烯- α -烯烃共聚物优选具有高于0.905g/cc密度,更优选高于0.912g/cc,而均相乙烯- α -烯烃共聚物优选具有高于0.900g/cc,更优选高于0.905g/cc的密度。

对于用于内层(c)的聚合物优选具有熔体指数不高于3.0g/10分,更优选不高于2.0g/10分,并甚至更优选不高于1.08/10分。

层(b)和(c)及层(d)和层(c)间的重量比,如上述所指出的,可以在0.125-8范围内,优选为0.25-4的范围内,最优选在0.5-2的范围内。对于亮度的稳定,所述比例不需要是相同的,并层(b)和(c)间的重量比可以不同于层(d)和(c)间的重量比。

在本发明优选实施方案中,在结构顺序中,可存在继之层(d)的附加层时,层(a)是面对面与层(b)接触。

在结构顺序中,可以继之层(d)的附加层可以包括(典型作为多层结构中的内层氧隔离层。氧隔离层可由任何已知隔离聚合物树脂例如PVDC,EVOH,PVOH,PA等构成。

当需要高氧隔离层时,优选的所述隔离层是PVDC或EVOH。EVOH可用作这种高氧隔离层或与其它EVOH类或一种或多种聚酰胺混合使用。

当需要中等氧隔离层或选择性CO₂/O₂隔离层时,可适合使用聚酰胺,不同聚酰胺的混合物或一种或多种聚酰胺与EVOH的混合物。

对于一些最终应用,例如对于冷冻食品包装,权利要求结构的应

用的类型是特别感兴趣的,一般不需要隔离层,因此无隔离结构代表本发明的优选实施方案。

在制造按本发明的薄膜中所用树脂可适当添加如现有技术中已知的添加剂以便改进薄膜的性能或其它制造工艺。作为例子树脂可含有稳定剂,抗氧剂,颜料,UV 吸收剂等。

特别是外层可包含如在本领域中一般所用的滑爽剂和防粘连剂。

在本发明的结构中最大层数仅取决于制造其可得到的设备。在整个结构中高达10层时可在通常可得到的生产线基础上容易产生,优选高达7,8或9层。

除氧隔离材料已经表明以外,在这些任意附加层中可适当应用的热塑性树脂包括聚烯烃,特别非均相乙烯- α -烯烃共聚物,均相(TamerTM类或单活点)乙烯- α -烯烃共聚物,乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯丙烯酸共聚物,乙烯-甲基丙烯酸共聚物,乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物等等,也包括其混合物。特别当所述附加层是内层时,也可使用改性聚烯烃或所述改性聚烯烃与其它聚烯烃的混合物,正如它们起着增粘层作用有助于薄膜的相邻层的粘合。

本发明的优选实施方案提供具有至少5层的结构,其中随(d)层后是外层(e)。

所述层(e)一般包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物,既可以游离酸又可以离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物的聚合物,非均相乙烯- α -烯烃共聚物,例如LLDPE或VLDPE,以及均相乙烯- α -烯烃共聚物。

当乙烯-乙酸乙烯酯共聚物被用作所述外层(e)时,乙酸乙烯酯%(重量)优选为9-19之间,外层(e)用所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可

具有熔体指数 >1 , 虽然小数熔体指数一般是优选的。

在一个优选方面, 层(e)包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或非均相或均相乙烯- α -烯烃共聚物。本发明另一个优选实施方案提供一种含有至少六层的结构, 其中两附加层加到层顺序(a)至(d)上, 内层(f)面对面与层(d)接触和层(g)与层(f)面对面接触作为表面层。

所述层(g)包含可适当选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯-丙烯酸烷基共聚物, 以游离酸或离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物, 非均相乙烯- α -烯烃共聚物例如LLDPE或VLDPE, 均相乙烯- α -烯烃共聚物, 聚酯及聚酰胺的聚合物。

内层(f)可适当包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物, 以游离酸或离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物, 非均相乙烯- α -烯烃共聚物例如LLDPE或VLDPE 和均相乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物。当外层(g)包含共聚酯或聚酰胺时, 层(f)优选包含一改性聚烯烃以便粘结层(d)与层(g)。

在隔离结构情况下, 所述层(f)可代表PVDC层及表面层(g) 可包含上面所表明的可以与PVDC层直接结合的, 树脂或树脂混合物, 例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

本发明还有一个优选实施方案包括含有至少七层的结构, 其中在结构中随层(d)后有三层附加层(h)、(i)和(j), 层(h)与层(d) 面对面接触, 层(j)是外表面层和层(i)是位在层(h)和层(j) 之间的内层。

在这个特定实施方案中, 层(j)是如上述层(g)定义的, 层(i) 是如上述层(f)定义的, 而层(h)包含可适当选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物, 即可以游离酸又可以离子化的形

式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物,非均相乙烯- α -烯烃共聚物,例如LLDPE或VLDPE,均相乙烯- α -烯烃共聚物及其混合物的聚合物。

在优选的实施方案中,含有至少七层的结构包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的层(h),选自以游离酸或离子化形式的乙烯-丙烯酸或甲基丙烯酸共聚物的或非均相或均相乙烯- α -烯烃共聚物的聚合物的层(i),和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的层(j)。

在该情况下,优选的层(h)和层(j)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物含有9-19%(重量)的乙酸乙烯酯单元。

另一方面,层(h)和/或(j)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可用含有丙烯酸烷基酯含量14-19%(重量)的乙烯丙烯酸烷基酯共聚物(例如乙烯-丙烯酸甲酯和乙烯-丙烯酸丁酯)来替代。

在一隔离结构的情况下,层(h)可以是PVDC,层(i)可包含如上所定义的树脂,它可与PVDC层直接结合或,它可包含改性聚烯烃,以助于PVDC层和外表面层(j)之间的粘合。

另一方面,PVDC隔离层可以在整个结构中表示为层(i),层(h)和层(j)包含可直接与PVDC层结合的聚合物或聚合物混合物。

还有另外一种,层(h)可以包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,或优选在层(d)和层(i)间提供粘合的改性聚烯烃,层(d)和(i)包含EVOH,聚酰胺或EVOH和聚酰胺的混合物,层(j)包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,乙烯-丙烯酸烷基酯共聚物或改性聚烯烃。

在本发明的优选实施方案中,包含至少四层(a)至(d)的薄膜是部分或完全交联的,为了产生交联,用适当照射剂量的高能电子,优选使用电子加速器处理挤出物,其剂量水平可通过标准剂量测定法来测定。其它电子加速器,例如Van der Graaf 发生器或共振变压

器也可使用。照射不限于来自加速器的电子因为可以使用任何离子化照射。照射剂量在此称为兆拉德(MRad)。MRad是 10^6 拉德, Rad 是照射量,它不管照射源,每克被照射材料导致吸收100尔格的能量。合适高能电子照射源是高达大约14MRad,更优选为2-12MRad范围内,甚至更优选为4-9MRad的范围内。

照射在定向之前进行是最优选的,但是它也可在定向之后进行。

根据本发明的薄膜的整个厚度可以在约15至约150 μ 之间变化,优选为30至130,更优选为50至110 μ 范围内。

热封层(a)以及层(b), (c)和(d)的厚度取决于最终结构的整个厚度。对于最优选整个厚度范围为50至110 μ , 热封层的厚度一般等于或高于6 μ , 典型包含约6至约30 μ 之间, 优选在约8至约20 μ 之间, 层(b)、(c)和(d)的厚度一般高于5 μ , 优选高于8 μ , 甚至更优选高于10 μ , 较薄薄膜显然有各层较薄部分厚度。

根据本发明的薄膜可通过所谓吹塑方法来制造, 该方法是制造食品接触包装要用的热可收缩薄膜典型使用的已知方法。

根据所述方法, 多层薄膜通过圆形模头共挤出而得到熔融聚合物的软管, 它在挤出后立刻骤冷而没有膨胀, 任意交联, 然后加热到低于所用树脂的至少一种的熔融温度的温度, 典型的将它通过热水浴, 并膨胀, 仍在此温度通过内部空气压力得到横向定向, 并通过不同速度的夹紧辊, 保持如此得到的吹塑以提供纵向定向。然后将该薄膜迅速冷却到设法在它定向状态下冷冻薄膜的分子并缠绕。

分开共挤出步骤是合理的或需要的, 这取决于结构中层数目, 首先限定的层数形成软管, 在软管的内侧面上有一层(a); 该软管很快骤冷并在其进行定向步骤之前, 用剩余层进行挤出贴面, 再很快骤

冷,任意交联,然后通过定向。在挤出贴面过程中,将软管稍微吹塑刚好保持软管呈软管形式并避免软管瘪泡。

贴面步骤可以是同时一起通过共挤出所有剩余层以便同时粘合所有层,一层覆盖另一层,骤冷在第一步共挤出步骤中得到的软管,或这种贴面步骤可重复像加上的层数一样多次数。

例如在含有PVDC层(该层可通过照射而损坏)的隔离结构的情况下,当需要薄膜仅仅部分交联时,显然也需要挤出贴面步骤。在此情况下,照射步骤在首先挤出(该步不包含PVDC隔离层)之后和挤出贴面之前进行。

本发明的薄膜既可作为薄膜又可作为袋被用于按照传统方法形成包装。在一优选实施方案中,如通过横向热封和横切展平的管形薄膜制造单个袋而形成的管形薄膜和袋来获得薄膜。另一方面,袋可通过沿着一边纵切管形薄膜,然后横向热封并分开薄膜而产生袋来制造,制造袋和包装的其它方法是已知的并可以很容易地适合本发明的多层薄膜的使用。

由本发明的薄膜形成的包装或袋可用于包装食品和非食品制品。因此鉴于其引人注意的机械、收缩和光学性能,本发明的薄膜表明特别适合包装冷冻肉,家禽,鱼或羔羊,或要冷冻的新鲜产品。

根据本发明的薄膜的性能已通过将薄膜提交下面表明的试验来进行评价。

抗刺穿性

抗刺穿性是当对软薄膜表面压凸出物时产生的阻力,没有标准试验方法来测量这种特性。在本评价中所用的试验方法简要的叙述

在下面:薄膜样品(6.5cm×6.5cm)固定在试样夹持器中,试样夹持器与装在测力计(Instron拉伸试验机)上的压缩传感器(1-50kg正常敏感性连接,当测力计起动时,凸出物(冲切球体,直径5mm,焊在活塞上)对着薄膜试样以恒速(30cm/分)传递,刺穿样品所需力被图示记录。

有秩序耐毁坏性

试验的结构有秩序对包装操作中耐没有破裂的能力,即负重、抽真空,热封,收缩和通过空转辊传送机收集产品,这被定义为"有秩序耐毁坏性。本试验范围是提供一种在有关这方面的试验水平上分辨和评定不同结构的袋,因此,对于试验这种性能的步骤被设计以致模仿在包装线中可能实际出现的尽可能多的最激烈条件。为了进行这种试验,待检查的袋用装在网内的塑料块填满,抽真空,热封和收缩,这些都在工业包装线上进行。然后这样得到的袋检查漏泄处并由不合格产品%来评价有秩序耐毁坏性。由于特意使用苛刻条件,这个数目一般是高的,但如上所指明这种试验没有绝对的但仅仅是相对方法,它的目的是在于表明在用户工厂中使用时期望制得的结构是否有比用作比较的标准袋有更多或更少的耐毁坏性。

装运期间耐毁坏性

这术语定义为材料对在包装产品运输期间出现耐没有应力开裂的能力。至于有秩序耐毁坏性,这些试验目的在于在实验水平下分辨和评定袋。因此,在极端服务使用条件下重复产生在用户水平上出现的操作。为了进行这种试验,要检查的袋全用装在网内的橡胶块负载,抽真空,热封和收缩,然后放在纸盒内并在标准条件下在装

运模拟装置上进行试验。然后检查包装漏泄处,并由不合格产品%来评价装运期间有秩序耐毁坏性。在此情况下,由于本发明的薄膜特别适合于冷冻食品应用,在将包装放入纸盒内之前包装已冷冻了。

无限制的线型收缩%

对于存在固有收缩样品的在无限制条件下及给定温度下的原尺寸百分自由收缩(即不可和迅速缩小),按ASTMD 2732,将要试验(100mm×100mm)结构的试样浸入热水浴(90°C)中4秒钟来测定;在纵向(LS)以及横向(TS)上测量了这种特性。

雾度

雾度是由透射光的百分数定义的,即通过正面散射通过试样透射光偏离入射光束,它已经按ASTMD1003(程序A)进行测定。

光泽

薄膜的镜面光泽,即试样在镜方向的相对发光反射率,用ASTM 2457-90,60° 光泽角测量。

本发明用特别相关的用下列实施进行更详细叙述。

实施例1

由下列步骤制备四层结构:共挤出

— 一可热封层(a),是非均相乙烯-辛烯共聚物,其 $d=0.911\text{g/cc}$,熔体指数为6g/10分(Stamylex 08-076-DSM);

- 一内层(b), 面对面与热封层(a)接触, 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为13.0%(重量), 熔体指数为0.25g/10分 (Escorene Ultra UL 00014-EXXON);
- 一内层(c), 面对面与内层(b)接触, 是乙烯-甲基丙烯酸共聚物, 其甲基丙烯酸单元为12%(重量), 熔体指数为1.5g/10分 (Nucrel 1202 HC-Dupont); 和
- 一外层(d), 面对面与内层(c)接触, 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为13.0%(重量) 熔体指数为0.25g/10分 (Escorene Ultra UL 00014-EXXON)。

很快冷却挤出的管形薄膜并瘪泡。

这种四层结构用剂量6.0 MRad高能电子照射以提供交联, 并将它送入通过热水浴(85-90°C), 将其吹塑得到横向定向并将其拉伸得到纵向定向。进行双轴定向, 即纵向(MD)和横向(TD), 其系数为约3 (TD)和约3.5 (MD), 然后迅速冷却薄膜并卷起供进一步加工。

最终4层结构中每层厚度如下:

可热封层(a): 10 μ , 内层(b): 21 μ , 内层(c): 21 μ , 外层(d): 21 μ 。

实施例2

7层结构由下列步骤制备: 共挤出上述四层软管, 在剂量4.5MRad下照射, 及挤出贴面, 在层(d)的上面有, 从内面到外面,

- 一内层(h), 面对面与内层(d)接触, 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为13.5%(重量), 熔体指数为0.35g/10分 (Evatane 1003 VN4- Elf Atochem),

— 一内层(i), 面对面与层(h)接触, 是非均相乙烯-辛烯共聚物, 其 $d = 9.02 \text{ g/cc}$, 熔体指数为 3.0 g/10分 (Teamex 1000F-DSM); 和

— 一外层(j), 面对面与层(i)接触, 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为 13.5% (重量) 熔体指数为 0.35 g/10分 (Evatane 1003VN4-Elf Atochem),

然后迅速冷却软管并如实例1中所指明的进行定向。不同层的厚度如下:

可热封层(a): 10.3μ , 内层(b): 12.3μ , 内层(c): 13.4μ ,

内层(d): 12.3μ , 内层(h): 8.2μ , 内层(i): 10.3μ ,

外层(j): 8.2μ 。

实施例3

7层结构由下列步骤制备: 共挤出实施例1中所述4层软管, 在剂量为 6.0 MRad 下照射, 及挤出贴面在层(d)上面有下面各层:

— 一内层(h), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯单元为 13.5% (重量), 熔体指数为 0.35 g/10分 (Evatane 1003 VN4- Elf Atochem);

— 一内层(i), 是离聚物(乙烯-甲基丙烯酸共聚物, 其中中和阳离子是钠, 具有密度为 0.940 g/cc 和熔体指数为 1.38 g/10分) (Surlyn 1601-Dupont);

— 一外层(j), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为 13.5% (重量), 熔体指数为 0.35 g/10分 (Evatane 1003 VN4 Elf Atochem)。

然后迅速冷却软管并如实施例1中所指明的进行定向。

不同层的厚度如下:

可热封层(a): 10.3μ , 内层(b): 12.3μ , 内层(c): 13.4μ , 内层(d): 12.3μ , 内层(h): 8.2μ , 内层(i): 10.3μ , 外层(j): 8.2μ 。

实施例4

7层结构由下列步骤制备: 共挤出实施例1所述4层软管, 在剂量为4.5MRad下照射, 及挤出贴面, 在层(d)上面有:

— 一内层(h), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为9%(重量), 熔体指数为3.0g/10分(Evatane 1020 VN3- Elf Atochem);

— 一内层(i), 是离聚物(乙烯-甲基丙烯酸共聚物, 其中中和阳离子是钠, 具有密度为0.940g/cc 和熔体指数为1.3g/10分(Surllyn 1601-Dupont); 和

— 一外层(j), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为9%(重量), 熔体指数为3.0g/10分(Evatane 1020 VN3- Elf -Atochem);

然后迅速冷却软管并如实施例1中所指明的进行定向。

不同层的厚度如下:

可热封层(a): 10.3μ , 内层(b): 12.3μ , 内层(c): 13.4μ , 内层(d): 12.3μ , 内层(h): 8.2μ , 内层(i): 10.3μ , 外层(j): 8.2μ 。

实施例5

7层结构由下列步骤制备: 共挤出

— 一热封层(a),是均相乙烯-辛烯共聚物,其 $d=0.902\text{g/cc}$,熔体指数为 $3\text{g}/10\text{分}$ (Affinity FW 1650-DOW);

— 一内层(b),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为 13.0% (重量),熔体指数为 $0.25\text{g}/10\text{分}$ (Escorene Ultra UL 00014-EXXON);

— 一内层(c),是乙烯-甲基丙烯酸共聚物,其甲基丙烯酸为 12% (重量),熔体指数为 $1.5\text{g}/10\text{分}$ (Nucrel 1202 HC-Dupont);和

— 一层(d),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为 13.0% (重量),熔体指数为 $0.25\text{g}/10\text{分}$ (Escorene Ultra UL 00014-EXXON)。

挤出的管形薄膜进行快速冷却并瘪泡:然后这种结构用剂量 4.5MRad 的高能电子照射以提供交联并然后挤出贴面,在层(d)的上面有下列各层:

— 一内层(h),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸-乙烯酯单元为 13.5% (重量),熔体指数为 $0.35\text{g}/10\text{分}$ (Evatane 1003 VN4-ELf-Atochem)

— 一内层(i),是乙烯-甲基丙烯酸共聚物,其甲基丙烯酸为 12% (重量),熔体指数 $1.5\text{g}/10\text{分}$ (Nucrel 1202 HC-Dupont);和

— 一外层(j),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚,其乙酸乙烯酯单元为 13.5% (重量),熔体指数为 $0.35\text{g}/10\text{分}$ (Evatane 1003 VN4-ELf Atochem)。

将薄膜送入通过一热水浴($85-90^{\circ}\text{C}$),吹塑薄膜得到横向定向及拉伸薄膜得到纵向定向使薄膜进行双轴定向,即纵向(MD)和横向(TD),其系数为约3(TD)和约3.5(MD)。然后将薄膜迅速冷却并卷起

供进一步加工。

在最终7层结构中层的厚度如下:

可热封层(a): 9.6μ , 内层(b): 11.5μ , 内层(c): 12.5μ , 内层(d): 11.5μ , 内层(h): 7.6μ , 内层(i): 9.6μ , 外层(i): 7.6μ 。

实施例6

7层结构由如实施例3中相同步骤而制得但取消照射步骤。

实施例7

7层结构由如实施例3中相同步骤制得但照射基质(a)至(d)的剂量是4.5MRad而不是6。

实施例8

7层结构由如实施例3中相同步骤制得但照射基质(a)至(d)的剂量是7.5MRad, 而不是6。

实施例9

7层结构由下列步骤制备: 共挤出实施例1所述4层软管

在剂量是6.0MRad下照射, 并挤出贴面, 在层(d)的上面有:

— 一内层(h), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为9%(重量), 熔体指数为3.0g/10分 (Evatane 1020 VN3- Elf Atochem);

— 一内层(i), 是离聚物(乙烯-甲基丙烯酸共聚物, 其中中和阳离子是钠, 具有密度为0.940g/cc 及熔体指数为1.3g/10分

(Surllyn 1601-Dupont); 和

— 外层(j), 是乙烯- 乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为9%(重量), 熔体指数为3.0g/10分 (Evatane 1020 VN3- Elf Atochem);

然后迅速冷却软管并如实施例1中所指明的进行定向。

不同层的厚度如下:

可热封层(a): 10.3μ , 内层(b): 12.3μ , 内层(c): 13.4μ , 内层(d): 12.3μ , 内层(h): 8.2μ , 内层(i): 10.3μ , 外层(j): 8.2μ 。

实施例10

7层结构由下列步骤制备: 共挤出实施例1中所述4层软管在剂量6.0Mrad下照射, 并挤出贴面, 在层(d)的上面有:

— 一PVDC的隔离层(h);

— 一内层(i), 是非均相乙烯- 辛烯共聚物, 其具有 $d=0.902\text{g/cc}$ 和熔体指数为3.0g/10分 (Teamex 1000F -DSM); 和

— 一外层(j), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为9%(重量), 熔体指数为3.0g/10分 (Evatane, 1020 VN3- ElfAtochem);

然后迅速冷却软管并如实施例1中所指明的进行定向。

不同层的厚度如下:

可热封层(a): 10.3μ , 内层(b): 12.3μ , 内层(c): 13.4μ , 内层(d): 12.3μ , 内层(h): 5.0μ , 内层(i): 10.3μ , 外层(j): 8.2μ 。

实施例11

7层结构由在实施例5中相同步骤得到,但使用热封层(a)为均相乙烯-辛烯共聚合物,其 $d = 0.895\text{g/cc}$,熔体指数为 $1.6\text{g}/10\text{分}$ (Affinity PF 140-DOW)

实施例12

7层结构由下列步骤制备:共挤出实施例1所述4层软管

在剂量为 4.5MRad 下照射,并挤出贴面,在层(d)的上面有:

— 一内层(h),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为 13.5% (重量),熔体指数为 $0.35\text{g}/10\text{分}$ (Evatane 1003 VN4 -Elf Atochem);

— 一外层(i),是乙烯-甲基丙烯酸共聚物,其甲基丙烯酸为 12% (重量),熔体指数为 $1.5\text{g}/10\text{分}$ (Nucrel 1202 HC-Dupont);和

— 一外层(j),是乙烯-乙酸.乙烯酯共聚物,其乙酸-乙烯酯单元为 13.5% (重量),熔体指数为 $0.35\text{g}/10\text{分}$ (Evatane 1003 VN4 -Elf-Atochem)。

将薄膜送入通过热水浴($85-90^{\circ}\text{C}$),吹塑薄膜得到横向定向并拉伸薄膜得到纵向定向使薄膜双轴定向,即纵向(MD)和横向(TD),其系数约3(TD)和约3.5(MD)。然后迅速冷却薄膜并卷起供进一步加工。

在最终7层结构中层的厚度如下:

可热封层(a): 9.6μ ,内层(b): 11.5μ ,内层(c): 12.5μ ,
内层(d): 11.5μ ,内层(h): 15.3μ ,内层(i): 6.7μ ,外层(j): 2.9μ 。

实施例13

7层下列步骤制备:共挤出实施例例中所述4层软管

在剂量为4.5MRad下照射,并挤出贴合,在层(d)的上面有:

— 一内层(h),是乙烯-乙酸乙烯酯,其乙酸乙烯酯单元为13.5%(重量),熔体指数为0.35g/10分(Evatane 1003 VN4-Elf Atochem);

— 一内层(i),是乙烯-甲基丙烯酸共聚物,其甲基丙烯酸为12%(重量),熔体指数为1.5g/10分(Nucrel 1202 HC-Dunant);和

— 一外层(j),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元(Evatane 1020 VG3-Elf Atochem)为9%(重量)。

将薄膜送入通过热水浴(85-90°C),吹塑薄膜得到横向定向和拉伸薄膜得到纵向定向使薄膜进行双轴定向,即纵向(MD)和横向(TD),其系数为约3(TD)和约3.5(MD)。然后迅速冷却薄膜并卷起供进一步加工。

在最终7层结构中层厚度如下:

可热封层(a):9.6 μ ,内层(b):11.5 μ ,内层(c):12.5 μ ,内层(d):11.5 μ ,内层(h):12.4 μ ,内层(i):10.0 μ ,外层(j):2.9 μ 。

实施例14

9层结构由下列步骤制备:共挤压实施例1中所述4层软管

在剂量为4.5MRad下照射并挤出贴面,在(d)层的上面有顺序从内面到外面:

— 一内层(k),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为9%(重量),熔体指数为3.0g/10分(Evatane 1020 VN3-Elf

Atochem);

- 一内层(l), 是乙烯基粘合剂(Bynel CXA 3062-Dupont);
- 三元聚酰胺的内层(m) (Grilon XE 3534-EMS);
- 一乙烯基粘合剂(Bynel CXA 3062-Dupont)的内层(n);

和

- 一外层(o), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为9%(重量), 熔体指数为3.0g/10分(Evatane 1020 VN3- Elf Atochem)。

将薄膜送入通过热水浴(85-90°C), 吹塑薄膜得到横向定向和拉伸薄膜得到纵向定向使薄膜进行双轴定向, 即纵向(MD)和横向(TD), 其系数为大约3(TD)和大约3.5(MD)。然后迅速冷却薄膜并卷起供进一步加工。

在最终9层结构中层厚度如下:

可热封层(a): 10 μ , 内层(b): 6 μ , 内层(c): 5 μ , 内层(d): 6 μ , 内层(k): 4 μ , 内层(l): 4 μ , 内层(m): 10 μ , 内层(n): 4 μ , 外层(o): 4 μ 。

实施例15

由下列步骤制备7层结构: 共挤出

- 一可热封层(a), 是非均相乙烯-辛烯共聚物, 其D=0.911g/cc, 熔体指数为6g/10分(Stamlex 08-076-DSM);

- 一内层(b), 是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 其乙酸乙烯酯单元为13.0%(重量), 熔体指数为0.25g/10分(Escorene Ultra UL 00014-EXXON);

— 一内层(c),是均相(单活点) 乙烯- 辛烯共聚物, 其 $d=0.908\text{g/cc}$,溶体指数为 $1.0\text{g}/10\text{分}$ (Affinity PF 1840-DOW);和

— 一内层(d),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为 13.0% (重量),熔体指数为 $0.25\text{g}/10\text{分}$ (Escorene Ultra UL 00014 -EXXON);

很快冷却挤出的管形薄膜并瘪泡。

然后用剂量 4.5MRAD 的高能电子照射这种结构提供交联并然后挤出贴面,在层(d)的上面有下列各层:

— 一内层(h),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为 13.5% (重量),熔体指数为 $0.35\text{g}/10\text{分}$ (Evatane 1003 VN4 -Elf Atochem);

— 一内层(i),是离聚物(乙烯-甲基丙烯酸共聚物,其中和阳离子是钠,具有密度为 0.940g/cc ,熔体指数为 $1.3\text{g}/10\text{分}$ (Surlyn 1601-DU Pont);和

— 一外层(j),乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为 13.5% (重量),熔体指数为 $0.35\text{g}/10\text{分}$ (Evatane 1003 VN4- Elf Atochem)。

将薄膜送入通过热水浴($85-90^{\circ}\text{C}$),吹塑薄膜得到横向定向和拉伸薄膜得到纵向定向使薄膜进行双轴定向,即纵向(MD)和横向(TD),其系数大约为 $3(\text{TD})$ 和大给 $3.5(\text{MD})$ 。然后迅速冷却薄膜并卷起供进一步加工。

在最终7层结构中各层的厚度如下:

可热封层(a): 10.3μ ,内层(b): 12.3μ ,内层(c): 13.4μ ,内层(d): 12.3μ ,内层(h): 8.2μ ,内层(i): 10.3μ ,外层(j): 8.2μ 。

实施例16

9层结构由下列步骤制备:共挤出在实施例1中所述4层软管在剂量为3.5MRad下照射及挤出贴面,在层(d)的上面有(从里面到外面):

- 一内层(k),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为9%(重量),熔体指数为3.0g/10分(Evatane 1020 VN3- Elf Atochem);
- 一内层(l),是乙烯基粘合剂(Admer NF 530-Mitsui);
- 一内层(m),是乙烯-乙烯醇共聚物,其乙烯含量为44%(摩尔)(EVAL EP-E105A-Marubeni);
- 一内层(n),是乙烯基粘合剂(Admer NF 530-Mitsui)和
- 一外层(o),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为9%(重量),熔体指数是3.0g/10分(Evatane 1020 VN3 , Elf Atochem)。

将薄膜送入通过热水浴(90-93°C),吹塑薄膜得到横向定向并拉伸薄膜得到纵向定向使薄膜进行双轴定向,即纵向(MD)和横和(TD)。然后,迅速冷却薄膜并卷起供进一步加工。

在最终9层结构中各层厚度如下:

可热封层(a):10 μ ,内层(b):6 μ ,内层(c):5 μ ,内层(d):6 μ ,内层(k):6 μ ,内层(l):4 μ ,内层(m):5 μ ,内层(n):4 μ ,外层(o):6 μ 。

实施例17

7层结构由实施例2相同步骤制得,但是用具有18.5%(重量)丙烯酸丁酯单元和熔体指数为0.35g/10分(EA 719-009-Quantum USI)

的乙烯-丙烯酸丁酯共聚物代替层(b)和(d)的乙烯-乙酸乙烯酯。

实施例18

7层结构由如实施例2相同步骤制得,但是用含有丙烯酸甲基单元为24%(重量)和熔体指数为0.4-0.6g/10分(Lotryl 24MA005 -Elf Atochem)的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物代替层(b)和(d)的乙烯-乙酸乙烯酯。

实施例19

7层结构由如实施例2中相同步骤得到,但是用含有18.5%(重量)丙烯酸丁酯单元和熔体指数为0.35g/10分(EA 719-009-Quantum USI)代替层(b)的乙烯-乙酸乙烯酯。

实施例20

6层结构由下列步骤制备:共挤出实施例1的4层软管,在剂量为4.5MRad下照射及挤出贴面,在层(d)的上面有:

— 一内层(f),是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物,其乙酸乙烯酯单元为13.5%(重量),熔体指数为0.35g/10分(Evatane 1003 VN4 -Elf -Atochem);和

— 一外层(g),是非均相乙烯-辛烯共聚物,其D=0.9111g/cc,熔体指数为6g/10分(Stamylex 08-076-DSM),然后迅速冷却软管并如实施例1中所指明的定向。不同层的厚度如下:

可热封层(a):10.3 μ ,内层(b):12.3 μ ,内层(c):13.4 μ ,内层(d):12.3 μ ,内层(f):14.3 μ ,外层(g):10.3 μ 。

实施例21

5层结构由下列步骤制备,即共挤出实施例1的4层软管,在剂量4.5MRad下照射,以及挤出贴面,在层(d)的上面有:

— 一外层(e),是均相乙烯-辛烯共聚物,其 $D=0.902\text{g/cc}$,熔体指数为3.0g/10分(Affinity FW 1650-DOW),然后迅速冷却软管并如在实施例1所指明的进行定向。不同层的厚度如下:

可热封层(a): 10.3μ ,内层(b): 12.3μ ,内层(c): 13.4μ ,内层(d): 12.3μ ,外层(e): 25.3μ 。

本发明一些代表性结构的性能(%收缩、雾度、光泽、耐刺穿、有秩序耐毁坏性)记录在表1中。

为了比较目的,在同一表中,用一单层, 80μ 厚的离聚物薄膜(如冷冻食品包装由Trigon用TRIGON™ TN实际标记并认为是这一市场的主要产品)也记录在标题"COMPA"下面:

对于有秩序耐毁坏性试验所用的袋是 $165\text{mm}\times 280\text{mm}$ 末端热封的袋。

表 I
实施例序号的结构

[illegible]

在下列表II中,记录了与如"compA"所指明的袋进行比较在例3的结构装运期间的耐毁坏性:

表 II	
实施例3的结构	CompA
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50
51	51
52	52
53	53
54	54
55	55
56	56
57	57
58	58
59	59
60	60
61	61
62	62
63	63
64	64
65	65
66	66
67	67
68	68
69	69
70	70
71	71
72	72
73	73
74	74
75	75
76	76
77	77
78	78
79	79
80	80
81	81
82	82
83	83
84	84
85	85
86	86
87	87
88	88
89	89
90	90
91	91
92	92
93	93
94	94
95	95
96	96
97	97
98	98
99	99
100	100

在装运期间		
耐毁坏性		
不合格品%	71	85