

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B32B 27/08
B32B 27/36



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02816335.4

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1545446A

[22] 申请日 2002.8.21 [21] 申请号 02816335.4
[30] 优先权
[32] 2001. 8.21 [33] US [31] 09/933,695
[86] 国际申请 PCT/US2002/026541 2002.8.21
[87] 国际公布 WO2003/016050 英 2003.2.27
[85] 进入国家阶段日期 2004.2.20
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
[72] 发明人 T·D·肯迪

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 包装用热收缩性层压材料
[57] 摘要

热收缩性薄膜层压材料, 含有(a)热收缩性薄膜, (b)无溶剂型粘合剂和(c)热收缩率比热收缩性薄膜(a)低至少 5% 的薄膜。 优选该层压材料还含有与(a)相邻的(d)隔离层。

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

- 1、包装用热收缩性薄膜层压材料，其按顺序包含：
 - (a) 热收缩性薄膜，包含含有至少 80wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物，其中所述薄膜被双轴取向约 5%-约 55%，该薄膜具有一个外表面和一个内表面；和
 - (b) 无溶剂型粘合剂层；和
 - (c) 热收缩率低于 (a) 至少 5% 的薄膜。
- 2、权利要求 1 的层压材料，其中薄膜 (c) 的热收缩率比 (a) 至少低 10%。
- 3、权利要求 1 的层压材料，其中薄膜 (c) 基本无热收缩性。
- 4、权利要求 1 的层压材料，其中薄膜 (c) 选自尼龙，聚丙烯，聚乙烯，离子交联聚合物，酸共聚物，乙烯乙酸乙烯酯，聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚苯乙烯，乙烯乙烯醇，聚偏 1,1-二氯乙烯，以及共挤出材料的组合。
- 5、权利要求 1 的层压材料，其中的无溶剂型粘合剂涂层 (b) 选自水基丙烯酸乳液和聚氨酯。
- 6、权利要求 1 的层压材料，其中的无溶剂型粘合剂涂层 (b) 为弹性体。
- 7、权利要求 6 的层压材料，其中的无溶剂型粘合剂涂层 (b) 为聚氨酯。
- 8、包装用热收缩性薄膜层压材料，其按顺序包含：
 - (a) 热收缩性薄膜，包含含有至少 80wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物，其中所述薄膜被双轴取向约 5%-约 55%，该薄膜具有一个外表面和一个内表面；和
 - (b) 无溶剂型粘合剂层；和
 - (c) 热收缩率低于 (a) 至少 5% 的薄膜，和
 - (d) 还包含与热收缩性薄膜 (a) 相邻的隔离层。
- 9、权利要求 8 的层压材料，其中薄膜 (c) 的热收缩率比 (a) 至少低 10%。
- 10、权利要求 8 的层压材料，其中薄膜 (c) 基本无热收缩性。
- 11、权利要求 8 的层压材料，其中薄膜 (c) 选自尼龙，聚丙烯，聚乙烯，离子交联聚合物，酸共聚物，乙烯乙酸乙烯酯，聚对苯二甲

酸乙二醇酯，聚苯乙烯，乙烯乙烯醇，聚偏 1,1-二氯乙烯，以及共挤出材料的组合。

12、权利要求 8 的层压材料，其中的无溶剂型粘合剂涂层 (b) 选自水基丙烯酸乳液和聚氨酯。

5 13、权利要求 8 的层压材料，其中的无溶剂型粘合剂涂层 (b) 为弹性体。

14、权利要求 13 的层压材料，其中的无溶剂型粘合剂涂层 (b) 为聚氨酯。

10 15、用来容纳食品的包装，包含与热收缩性薄膜层压材料组合在一起的托盘，该热收缩性薄膜层压材料按顺序包含：

 (a) 热收缩性薄膜，包含含有至少 80wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物，其中所述薄膜被双轴取向约 5%-约 55%，该薄膜具有一个外表面和一个内表面；和

 (b) 无溶剂型粘合剂层；和

15 (c) 热收缩率低于 (a) 至少 5% 的薄膜，和

 (d) 还包含与热收缩性薄膜 (a) 相邻的隔离层。

包装用热收缩性层压材料

发明领域

- 5 本发明广义上涉及一类特殊的包含聚酯的热收缩性薄膜层压材料。更具体而言，本发明涉及一种用于包装，例如包装袋或覆盖材料的热收缩聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜，其上涂布了用来向无收缩性或具有不同收缩性的其它薄膜进行层压的无溶剂型层压粘合剂。

背景技术

- 10 热收缩的热塑性薄膜是包装业所熟知的。例如，家禽产品一般封装在由此类薄膜制成的袋里，经加热，该袋收缩直至紧贴着产品。一种该类的袋是单层聚酯薄膜。这些袋通过紧密附着在所述产品上提供了强度和保护作用，尽管其具有缺点，即由于聚酯不是热密封性的，除非在特别高的温度下，所以它们必须用粘合剂来密封。用粘合剂密封的袋在密封区域内一般不如热密封袋牢固，且不能通过已有的热密封设备在其开口端封闭。

- 共挤出薄膜如聚烯烃，因其热密封性可用于生产热收缩袋并因此可在现有的热密封设备上经济地制造。在热收缩后，它们可与所包装的产品保持良好的物理接触，这样可以使包装的肉食内保存着汤汁，但其比不上层压收缩袋。然而，共挤出薄膜具有的所需的力学性能不足，如拉伸强度和模量，因此，由此类薄膜制成的袋在搬运中更易被撕裂或者受到物理性损坏。而且，它们一般不耐高温，这限制了其在带包装进行烹调（cook-in）的应用。

- 25 美国专利 No. 4, 971, 845 公开了一种取向的热密封、热收缩粘合层压薄膜，其在一种情况下包含聚酯薄膜层和聚烯烃薄膜层，其中的薄膜层具有相近的收缩特性。论及的一个实施例包含的各层均具有“大致相同的收缩特性”，即约 50% 的收缩率。

因此，需要一种高强度、热收缩并能耐高温的热塑性薄膜层压材料。

- 30 本发明提供了一种包装用热收缩性薄膜层压材料，其按次序包含：

a) 热收缩性薄膜，包含含有至少 80wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯

的聚合物，其中所述薄膜被双轴取向约 5%-约 55%，该薄膜具有一个外表面和一个内表面；和

b) 无溶剂型粘合剂层；和

c) 热收缩率低于 (a) 至少 5% 的薄膜。

- 5 在优选的层压材料中，与 (a) 相邻存在着一个隔离层，如聚亚乙烯基聚合物层。

发明详述

- 本发明涉及一类特殊的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (“PET”) 收缩薄膜，以及与其有关的方法，本发明在非烹调和带包装进行烹调制品的包装用途中具有优势。本发明基于以下原则：(a) 第一层聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物薄膜为均聚物或共聚物，其为热收缩的，一般为薄型的且具有低收缩率，并结合 (b) 第二层无溶剂层压粘合剂和 (c) 第三层无收缩性或收缩率低于热收缩聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的薄膜。而且，在很多用途中，优选该三层层压材料具有一个附加层。第四层的作用是为所述层压材料隔离氧气和水分，这在很多食品包装用途中是至关重要的。该层紧邻含 PET 的热收缩性薄膜。虽然该隔离层可位于热收缩性薄膜的任何一侧，但优选其介于热收缩性薄膜和无溶剂型粘合剂涂层之间。隔离层的一个优选实例由聚偏 1,1-二氯乙烯 (PVDC) 制成。

- 20 在食品包装中，各层的外观是一个重要标准。当包装鲜肉块或其它在改良空气条件下包装的产品以延长贮藏期时，对外观有要求。超越现有薄膜的其它优点是：

1) 热收缩聚酯薄膜具有精确控制的轴向/横向 (MD/TD) 收缩率，这消除了托盘的变形。

- 25 已有的现有技术薄膜能够收缩，因而向内拉动容器侧壁并使容器变形而造成令人不满意的包装外观。

- 2) 认为在结构的外部采用这种特制的热收缩聚酯薄膜在使用中提供了比现有的收缩覆盖薄膜高得多的耐热性能。这些现有技术的薄膜通常为烯羟基的且具有约 30 华氏度的加工范围。经改进的本发明可将加工范围扩大到超过 100 华氏度。

3) 现有的薄膜尺寸不稳定并造成更多浪费。例如：如果密封设备由于某种原因停车，现有的薄膜就会停在密封头下面而发生过早收

缩。这部分薄膜不能使用，造成在再次开始加工前不得不卷开另外 6-10 尺而形成浪费。新发明的薄膜结构被认为热稳定性更好并消除了这一问题。

4) 现有薄膜的运输与保存必须在冷藏的条件下进行以消除过早的薄膜收缩，如果向比环境温度高得多的温度暴露，会造成该薄膜由于过早收缩而不能在密封设备上使用。新发明的薄膜结构不需要这种极端的运输和贮存条件。

5) 因为现有薄膜耐热性能不足，其易于发粘而在设备的热密封头和加热的冲刀上造成聚合物积聚，因而造成停车时间和生产上的损失。新发明消除了这一问题。

6) 在冲切过程中，现有薄膜不能爽利地切割。通常，冲刀是经过加热的。需要薄膜在切割后能缩回到与热封周边相邻的容器外部的凸缘上。由于耐热性能差，现有薄膜不易被爽利地切断并会在容器外侧边缘上悬有聚合物的细条。新发明中的热收缩性聚酯由于其卓越的耐热性能而消除了这一问题，因为该薄膜不在热的冲切过程中熔化并爽利地切割。6) 现有薄膜通常为含有尼龙和乙烯乙烯醇隔离材料的共挤出材料。这两种材料都是吸水性的，在潮湿产品如鲜肉块的存在下，其隔离氧气和气体的性能会变差。而与之相反，PVDC 不受水分影响，其隔离性能在包装潮湿产品时保持稳定。

热收缩基层薄膜

本发明的热收缩性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)收缩薄膜，即“基层薄膜”包含至少约 80wt% 的 PET，更优选为至少约 90wt% 的 PET。所述 PET 可以是 PET 的均聚物或共聚物。PET 均聚物是指基本上衍生自乙二醇和对苯二甲酸的聚合反应的聚合物，或者，衍生自其形成酯的等效物（例如，任何可以发生聚合而最终提供聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的反应物）。PET 共聚物是指任何包含（或衍生自）至少约 50 摩尔百分数的对苯二甲酸乙二醇酯的聚合物，聚合物其余的部分衍生自非对苯二甲酸和乙二醇（或它们的形成酯的等效物）的单体。

本发明的 PET 基层薄膜进一步定义为：

1、经约 5%-55% 收缩系数的双轴取向，更优选为约 5% 或 10%-30% 的收缩系数；和

2、用于覆盖用途，厚度为 12-75 微米（更优选为 12-20 微米）。

适当的聚对苯二甲酸乙二醇酯收缩薄膜可从 E. I. du pont de Nemours and Company, Wilmington, DE 以 Mylar® 商标购买和从 Dupont Teijin Films 以 Melinex® 购买。

5 相对于常规的收缩薄膜，出于多种原因，在包装用途中本发明的收缩薄膜具有优势。与许多常规收缩薄膜相比，该 PET 收缩薄膜更为坚韧，且发现该薄膜的相对小的取向量（“低收缩率”）能更好地包容突起，这通过不收缩到有穿破薄膜的危险或压碎突起部分的程度，和通过不收缩到在突起周围凝聚成难看的收缩薄膜块或在封装后造成容器变形的程度来实现。

10 当最初收缩至某一收缩率时，由于存在密封材料层，本发明的基层薄膜能形成密封的气密封接。可以在外壁，口部的外缘，口部的上顶进行密封和分隔各小室的桥接部分进行密封以防止彼此之间的泄露。这种结构的另一个优点是其可用于各种的改性空气包装（MAP）形式。

15 本发明的相对低收缩力薄膜还提供了优异的外观且通常比常规的（较厚的，较高收缩率）收缩薄膜用起来更为经济，特别是用于覆盖用途，因为它们使覆盖产品和所用容器需要的材料量最小化。

热收缩 PET 基层薄膜具有其它额外的优点。其可进行单独的表面印刷或当层压时进行层间印刷。可在 5%-45% 的各种收缩度下向第二卷材进行层压，这依赖于该第二卷材的厚度，硬度和收缩率。而收缩性 PET 的收缩百分率会决定最终结构的收缩率。多层层压热密封材料形式可用作热收缩覆盖材料，成袋材料和热成形卷材。所有材料形式都可用来包装非食品的材料。

无溶剂型层压粘合剂

25 无溶剂型层压粘合剂在本领域是为人所熟知的且其示范性地包括水基丙烯酸乳液，聚氨酯分散体以及一或两组分 100% 固体的聚氨酯体系。在将粘合剂高温施涂后，水基体系需要干燥剂以在与其它的基材结合前除去水分。与之不同，100% 的固体聚氨酯体系靠化学反应固化，几乎或根本不需要热量。

30 一类优选的粘合剂是弹性体如聚氨酯。然而，该粘合剂不必是弹性体。

可以将层压粘合剂用于上述的（a）热收缩性薄膜或用于热收缩率

至少比(a)低5%的薄膜。这两种薄膜或其中之一可以通过如电晕放电进行表面处理。然而,这样的预处理不是为获得本发明的结果所必须的。可通过周知的涂布技术施涂层压粘合剂,如向多施涂辊体系构造上计量低粘度粘合剂,将粘合剂施涂到第一卷材或基材上。然后,通过5 使用加热的压料辊使第一卷材与第二卷材或基材结合。优点是:除去了溶剂、几乎不需要热、只需要较少量的粘合剂就能提供所需的成品层压材料性能。

其它薄膜

本发明中所需最后一种的薄膜的热收缩率为比所述热收缩性薄膜10 低至少5%,如前所述。优选该热收缩率为至少10%。应当认为上述热收缩率数值包括没有热收缩性的薄膜。在很多用途中,优选最后的薄膜在热收缩性薄膜发生收缩的条件下没有收缩性。用作最后的薄膜的聚合物薄膜的实例是尼龙,聚丙烯,聚乙烯,离聚物,酸共聚物,乙烯乙酸乙烯酯,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚苯乙烯,乙烯乙烯醇,聚15 偏1,1-二氯乙烯,多层共挤出材料以及它们的组合。

隔离涂层

在食品包装用途中,特别是需要阻抗氧气和湿气的情况下,优选在本发明中应用隔离层。

隔离层与热收缩PET基层薄膜相邻。“相邻”在文中的意思是指20 该隔离层可以在PET基层薄膜的任何一侧上。因此,该隔离层可以在基层薄膜与所需的无溶剂型粘合剂相对(即远离)的一侧。然而,优选该隔离层位于PET基层薄膜与无溶剂型粘合剂之间。

优选的隔离层是亚乙烯基聚合物,特别是聚偏1,1-二氯乙烯聚合物,包括共聚物。这些隔离层是公知的且对食品包装业很具有价值,25 因为它们提供了卓越的耐受脂肪,油,水和蒸汽的性能以及阻碍气体和气味渗透的性能。

隔离涂层的施涂是公知的且包括凹板涂布或辊涂。然而,当必需从该隔离层除去某种溶剂时,必须要注意防止基层PET薄膜由于受热而发生过早收缩。

30 在一般包装中的应用

在使用中,所述薄膜层压材料可用于极多的用途中。就覆盖而言,将薄膜盖在待覆盖的托盘上并冲切出比容器表面大的尺寸以补偿当向

热暴露时薄膜的收缩。然后，将该薄膜用机械装置，压机密封头等保持在地。接下来，向聚酯热收缩层压薄膜结构的外表面施以热和压力，使所述聚酯收缩并控制该层压的非收缩性或收缩性不同的密封层，同时活化热密封层以产生无褶皱且气密性密封的包装。该薄膜还可以沿中心部分收缩以进一步拉紧薄膜以消除褶皱等。

对于其它用途，所述薄膜可以进行预封以形成开口的袋，然后其可在在线式包装机上用内容物填充。然后密封所述的袋，加热使袋围着内容物收缩。根据所选择的密封材料，这种袋可制成可烘烤的，并且，一旦内部的温度和压力达到密封材料的软化点，则可以自动放气。

对于热成型用途，所述薄膜可以用来形成袋子，然后在在线式包装机上用内容物填充。然后，可以采用相同的薄膜结构如封装卷材以水平形式热密封封闭该袋，填充并密封。

本发明的薄膜很适合用于覆盖，这是因为该薄膜一旦收缩就基本不具有弹性了。还有，该薄膜能气密性地密封容器。对于改性空气包装（MAP）和需要对托盘以及对于小密封室间的桥接进行气密性密封时，这是很重要的。这可在搬运和销售过程中防止泄露。

当覆盖一次性容器，特别是由结晶态 PET（CPET）、无定形 PET（APET）、纸、铝、聚丙烯（PP）、聚乙烯（PE）、聚氯乙烯（PVC），聚偏 1,1-二氯乙烯（PVDC）或聚苯乙烯（PS）制成的托盘时，推荐采用热收缩性的热密封层压材料薄膜。所需的基材决定了向热收缩 PET 基层薄膜层压何种类型材料的密封卷材。优选采用 PE 类的密封卷材和密封材料表面来包装新鲜的冷藏产品。

本发明的薄膜也能提供与常规收缩薄膜相比较小的收缩量，同时还能提供收缩薄膜的密封优势。这使得所述薄膜简便又易于使用。

为进一步说明本发明，提供了以下实施例。

实施例 1 层压前后薄膜各组分的收缩特性

下表列出了薄膜各组分单独存在和在组合成层压制品后的收缩率值。通过对每个测试样品的三次重复测定来进行测量。测试方法通常涉及将一块 5 英寸 × 5 英寸样品放在沸水的加热浴中。在轴向（MD）和横向（TD）测量样品长度并按说明计算收缩百分率。

薄膜样品	起始	最终	MD	变化 百分率
1A) 0.5密耳热收缩PET	100	84.6	MD	-15.4
	100	75.3	TD	-24.7
1B) 1.25密耳PE	100	100	MD	0
	100	100	TD	0
1C) 0.5密耳热收缩PET/adh/1.25密耳PE	100	85.6	MD	-14.4
	100	80.6	TD	-19.4
1D) 1.5密耳 5层Coex	100	96.6	MD	-1.4
	100	101	TD	0.99
1E) 0.5密耳热收缩PET/adh/1.5密耳 5层Coex	100	88.3	MD	-11.7
	100	89	TD	-11

注释：实施例 1C 和 1E 在本发明范围内

实施例 1A 和 1D 提供用于实施例 1C 或 1E 中的材料

“Adh”是 Mor-Free 403A 粘合剂，是二亚苯基异氰酸酯，购自
5 Morton International。

“Coex”是线型低密度聚乙烯（LLDPE）/粘合剂/乙烯乙烯醇（EVOH）/粘合剂/LLDPE

MD 指轴向

TD 指横向

10 实施例 2-容器覆盖用薄膜

采用以下材料覆盖尺寸约为 $6\frac{3}{4}$ " $\times$ $8\frac{3}{4}$ " $\times$ $1\frac{1}{2}$ " 深的直线式模
塑食品容器：0.5 密耳的热收缩聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜，Mor Free
403A 粘合剂（二亚苯基异氰酸酯），层压在 1.25 密耳的非收缩性、
热密封聚乙烯薄膜层上。该结构的总厚度为约 1.75 密耳。该层压材料
15 的组合 MD/TD 收缩率示于实施例 1，为约-17%。

将薄膜冲切成比容器凸缘外侧周长或其开口大的尺寸。该薄膜尺
寸比率补偿由密封设备引入热所造成的薄膜收缩。在冲切过程中，该
薄膜通过机械装置如压机等沿容器的开口面保持物理接触。利用温
度、压力和停留时间将薄膜热密封在容器上。在本实施例中，设备采
20 用的是温度设定在 300 华氏度、密封压力 30psi 和停留时间为 1 秒钟
的加热的压机。随着与加热的压机接触，薄膜收缩并同时密封容器形

成气密性封接并形成外包装。一将压机移开，热密封容器的薄膜非常整齐并沿开口区域拉紧。热收缩性聚酯对苯二酸酯薄膜造成了这一紧密性。

实施例 3-向其它薄膜层压

- 5 根据包装的需要，也可以将热收缩性 PET 基层薄膜向其它材料进行粘合层压以提高整体结构的性能。待用的收缩性基层可以是未涂布的光面或者带有聚偏 1,1-二氯乙烯隔离层来为最终包装提供延长的贮藏期。

- 例如，将未涂布的热收缩基层薄膜或一侧涂布了聚亚乙烯基的热收缩性基层薄膜向线型低密度聚乙烯薄膜层压。涂布了聚偏 1,1-二氯乙烯的结构能提供提高的隔离性能以延长贮藏期。在本实施例中，热收缩性基层薄膜在 MD/TD 两个方向上均具有约 20%的收缩率。本实施例中的线型低密度聚乙烯为非收缩性材料但其具有防雾性能。当在封装应用时要求产品在冷藏条件下必须能透过薄膜清晰地看到时这是至关重要的。通过凹面辊筒向热收缩性 PET 施涂双组分聚酯氨基甲酸乙酯粘合剂作为层压粘合剂。将层压粘合剂从溶液中向整个卷材上施涂。

- PET 基层薄膜与待层压的附加薄膜的收缩率不必相似；事实上约 5%或大得多的收缩率差都不会引起问题。收缩量由热收缩性 PET 基层决定，但第二卷材的厚度与硬度也是重要的。一个例子是：当向较厚或较硬的基材进行粘合层压时，为了从层压材料获得所需的收缩率，将要求 PET 基层片材具有更高的收缩百分率。优选选用无溶剂型层压粘合剂，在这种情况下完全或几乎不需要引入热量，而热量会使薄膜过早收缩。

- 如本实施例中所做的那样，推荐在施涂无溶剂型粘合剂之前对两个表面都进行电晕放电处理以提高薄膜表面与所施用的粘合剂之间更好结合。

- 本发明提供了热收缩、热密封的覆盖体系，其可用于在改性空气包装用途中包装鲜肉，家禽和海鲜。隔离层、防雾性能与防止污染物进入的密封材料相结合提供了更高经济效益，因为在新鲜产品的包装操作中减少了材料和人工。这些类型的构造还可以用于制造包装各种产品的热收缩、热密封袋和热成型结构。