

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 7/02

B32B 27/08 B32B 27/30

B32B 27/32



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00817265.X

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158177C

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00817265.X

[30] 优先权

[32] 1999.12.15 [33] AU [31] PQ4665

[86] 国际申请 PCT/AU2000/001545 2000.12.15

[87] 国际公布 WO2001/043962 英 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.17

[71] 专利权人 斯波罗斯股份公司

地址 希腊阿提卡

[72] 发明人 罗德尼·L·华莱士

斯塔马蒂斯·吉诺萨提斯

审查员 齐 健

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 黄 健

权利要求书 4 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 多层热收缩膜

[57] 摘要

一种热收缩多层膜包括一个热塑可热封内层，一个热塑聚合物混合物的保护层，所述的热塑聚合物混合物比所述的内层具有更高的平均熔点，和一个看起来透明的邻近所述保护层的熱塑外层，其中所述的外层比所述的保护层具有更低的维卡软化点。根据本发明的膜，具有高的热水密封强度，高的耐烧穿性和出色的光学性能且并不需要照射。

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

- 1、一种热收缩多层膜，包括：
 - 一个热塑聚合物或热塑聚合物混合物的热可密封内层；
 - 一个热塑聚合物混合物的保护层，所述的聚合物混合物的熔点比所述
 - 5 的内层高至少约 20℃，所述的保护层混合物经选择相对于所述的内层具有平衡的收缩，和
 - 一个看起来透明的，邻近所述保护层的热塑外层，其中所述的外层具有比所述的保护层更低的维卡软化点。
- 2、根据权利要求 1 的膜，其中所述的内层包括极低密度聚乙烯、线型
- 10 低密度聚乙烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯 α -烯烃塑性体共聚物或其混合物。
- 3、根据权利要求 2 的膜，其中所述的线型低密度聚乙烯是金属茂的单中心催化共聚物。
- 4、根据权利要求 1 或 2 的膜，其中所述的内层包括极低密度聚乙烯、
- 15 乙烯乙酸乙烯酯共聚物和乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物。
- 5、根据权利要求 1 的膜，其中所述的内层包括线型低密度聚乙烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物和乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物。
- 6、根据权利要求 4 或 5 的膜，其中聚合物混合物具有的平均熔点是 94 至 96℃。
- 20 7、根据权利要求 4 或 5 的膜，其中所述的聚合物混合物包括占所述聚合物混合物 20 至 33% 的极低密度聚乙烯或线型低密度聚乙烯，33 至 60% 的乙烯乙酸乙烯酯共聚物和 15 至 30% 的乙烯 α -烯烃塑性体共聚物。
- 8、根据权利要求 1 的膜，其中所述的保护层包括聚丙烯、聚丁烯、乙烯 α -烯烃塑性体共聚物、乙烯乙酸乙烯酯共聚物或其混合物。
- 25 9、根据权利要求 1 的膜，其中所述的保护层包括聚丙烯和聚丁烯的聚

合物混合物。

10、根据权利要求 1 的膜，其中所述的保护层包括聚丙烯、聚丁烯和
乙烯乙酸乙烯酯共聚物的聚合物混合物。

11、根据权利要求 1 的膜，其中所述的保护层包括聚丙烯、聚丁烯和
5 乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物。

12、根据权利要求 8 至 11 任一权利要求的膜，其中所述的保护层聚合
物混合物的平均熔点是 115 至 150°C。

13、根据权利要求 12 的膜，其中所述的平均熔点是 123 至 136°C。

14、根据权利要求 8 的膜，其中保护层的维卡软化点高于 115°C。

10 15、根据权利要求 14 的膜，其中所述的维卡软化点是 119°C 至 120°C。

16、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层包括聚丙烯、极低密度聚
乙烯、线型低密度聚乙烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯 α -烯烃塑性体共
聚物或其混合物。

17、根据权利要求 16 的膜，其中所述的线型低密度聚乙烯是金属茂的
15 单中心催化共聚物。

18、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层包括聚丙烯和乙烯 α -烯烃
塑性体共聚物的聚合物混合物。

19、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层包括极低密度聚乙烯、乙
烯 α -烯烃塑性体共聚物和聚丙烯的聚合物混合物。

20 20、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层包括极低密度聚乙烯和乙
烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物。

21、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层包括线型低密度聚乙烯和
乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物。

22、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层包括极低密度聚乙烯、乙
25 烯乙酸乙烯酯共聚物和乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物。

23、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层包括线型低密度聚乙烯、

乙烯乙酸乙烯酯共聚物和乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物。

24、根据权利要求 18 或 19 的膜，其中在所述的聚合物混合物中乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的比例高于聚丙烯的比例。

25、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层具有的维卡软化点低于 111
5 °C。

26、根据权利要求 25 的膜，其中所述的维卡软化点低于 100°C。

27、根据权利要求 25 或 26 的膜，其中所述的维卡软化点是 70 至 80
°C。

28、根据权利要求 1 的膜，其中所述的膜在保护层和内层之间包含有
10 热塑层。

29、根据权利要求 28 的膜，其中所述的热塑层是氧屏障层。

30、根据权利要求 29 的膜，其中所述的屏障层包括聚偏二氯乙烯，聚
酰胺屏障材料或水解的乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

31、根据权利要求 29 或 30 的膜，其中所述的屏障层包括二氯乙烯-
15 氯乙烯共聚物或二氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或其混合物。

32、根据权利要求 1 的膜，其中所述的外层的厚度是 5 - 20 μ 。

33、根据权利要求 1 的膜，其中所述的保护层的厚度是 12.5 - 25 μ ，所
述的内层的厚度是 10 - 25 μ ，而所述屏障层的厚度是 2.5 - 12.5 μ 。

34、根据权利要求 1 的膜，其中所述的膜是通过共挤压或涂敷迭片结
20 构而形成的管状多层膜。

35、根据权利要求 1 的膜，其中所述的膜收缩是通过在 90°C 下约 5 秒
钟对膜的无限制收缩测量，或测量其等量的收缩，得到在机器加工方向和
横向中的至少一个方向上收缩 20%至 40%。

36、一种热收缩多层膜，包括：

25 一个热塑聚合物混合物的可热封内层，所述的热塑聚合物混合物具有
的平均熔点是 94°C 至 96°C；

一个热塑聚合物混合物的保护层，所述的热塑聚合物混合物具有的平均熔点是约 120°C 至 150°C，所述的保护层混合物经选择相对于所述的内层是平衡收缩的；和

5 一个看起来透明的，邻近所述保护层的热塑外层，其中所述的外层具有比所述的保护层更低的维卡软化点。

37、一种热收缩多层膜，包括：

一个极低密度聚乙烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物和乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物的可热封内层；

10 一个聚丙烯、聚丁烯和乙烯乙酸乙烯酯共聚物或乙烯 α -烯烃塑性体共聚物的聚合物混合物的保护层，所述的保护层混合物经选择相对于所述的内层是平衡收缩的，和

一个看起来透明的，邻近所述保护层的乙烯乙酸乙烯酯共聚物、极低密度聚乙烯和聚丙烯的聚合物混合物的外层。

15 38、根据权利要求 36 或 37 的膜，其中所述的膜包括在所述内层和所述屏障层之间的氧屏障中心层。

39、根据权利要求 38 的膜，其中所述的屏障层是聚偏二氯乙烯。

40、根据权利要求 36 或 37 的膜，其中外层的维卡软化点低于 111°C。

41、根据权利要求 40 的膜，其中所述的维卡软化点是 70 至 80°C。

42、根据权利要求 1 的膜，其中所述的膜形成袋子。

多层热收缩膜

技术领域

本发明涉及多层热收缩膜。

- 5 本发明具有特定的，但并不仅限于应用于包装例如肉、家禽和干酪这样的食品，但出于举例说明的目的，将这样的应用引用进来。然而，应该理解，本发明可以用于其它用途，例如包装可固化的腻子胶和密封剂，其它食品例如豆腐等。

背景技术

- 10 热收缩膜用于易腐坏的东西，例如用于肉，一般具有热可密封内层和机械损伤外层。因为不同熔点的树脂一般不具有同样的收缩，该内层和外层一般由同一种树脂组成，这就确保了内层和外层的平衡收缩。如果内层和外层的收缩不平衡，在生物取向步骤中，次级泡沫不稳定，且该膜趋向于向内或向外卷曲。换句话说，如果在内层中的高收缩树脂与低收缩外层
- 15 结合，反之亦然，得到的膜会卷曲或卷起，且不能被制作成袋。

- 在这些种类的膜中，选择外层的组合物与内层一致，以便于实现足够的密封强度，并能防止卷曲。但是，机械损伤外层具有与内层同样的组合物，导致了烧穿的问题和需要照射。当将膜加热密封制成袋时，在密封期间密封区域经常挤压，产品的延展导致了膜的变薄，且在极端的情况下，
- 20 薄膜被切断。这就被称为烧穿。烧穿问题的一个解决方法是在制备袋之前，对膜进行照射。

- 多层膜的照射使膜中的聚合物交联。但是，不是所有的交联热塑膜都易于熔化，当使用一般的热封设备时，在常温、常压和常规时间下的热密封能力降低，从而使由膜制成的袋密封。照射膜的设备也是很昂贵的，操作起来费用大，增加了产品的成本，且在生产操作中通常需要额外的步骤。
- 25

国际专利申请公开 W000/32393 对克服上述现有技术膜的问题的一种尝试进行了描述。其中公开一种多层热收缩膜，所述的热收缩膜具有由热

塑聚合物的混合物组成的外层，该外层相对于内层提供了较高的平均熔点物质，但具有类似的收缩以防止卷曲。该高熔点外层防止了烧穿，这使得制备的多层热收缩膜具有优异的热密封能力，并保持了高度的耐刺穿能力，耐高温外层获得了宽的热密封范围，内层或外层均不需要交联。然而，对于很多产品的对膜的要求，这样的膜缺乏必要的透明度、光泽和朦胧感。

发明内容

因此，本发明一方面广泛地涉及一种热收缩膜，包括：

一个热塑聚合物或热塑聚合物混合物的热可密封内层；

一个热塑聚合物混合物的保护层 (abuse layer)，所述的聚合物混合物的熔点比所述的内层高至少约 20℃，所述的保护层混合物经选择相对于所述的内层具有基本上平衡的收缩，和

一个看起来透明的，邻近所述保护层的热塑外层，其中所述的外层具有比所述的保护层更低的维卡软化点 (Vicat softening point)，所述的维卡软化点通过 ASTM D-1525 确定。

根据 ASTM D-1525 的维卡软化点 (VSP) 是指 1mm² 圆形的横截面的平头针在指定的负荷和温度下穿透热塑样品达 1mm 深度时的温度。该测试样品由具有指定的最小厚度和宽度的薄片上被模制或切割下来。该样品被放置在支撑杆上且以选定的均匀升温速率被加热，将该针下降使其静止在样品的表面上。当针穿透 1mm 时，将温度记录下来，作为维卡软化点。由该测试获得的数据用于热塑材料的热软化品质的比较。一般，具有较高维卡软化点的热塑产品难以被刺穿，而维卡软化点越低则表明产品越软。

没有被理论所束缚，应该想到具有机械损伤外层比热可密封内层熔点高的膜几乎不具有理想的光学的特性，这是由于外层与内层的收缩不一致造成的。即使内层和外层具有相适应的收缩，使得膜不卷曲的情况下，可能也是这样的。这是因为外层附着在内层上，不管是直接的还是通过膜的其它层，它都会起皱。这种起皱使光折射，而使膜呈现出朦胧感或发白。当添加较软的物料覆盖在保护层上时，就会填充起皱所产生的空隙，使光

清澈地透过膜。由于光没有发生折射，所以膜显得透明。

热可密封内层可以包括极低密度聚乙烯 (VLDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯 α -烯烃塑性体共聚物 (塑性体) 或其两种或两种以上的混合物。优选，使用金属茂的单中心催化制备 LLDPE。

用于热可密封层的合适的聚合物混合物可以包括：

- VLDPE、EVA 和塑性体的混合物，和
- LLDPE、EVA 和塑性体的混合物。

该聚合物混合物具有的熔点是约 94 至 96 $^{\circ}$ C。前述的三成分混合物均可以包括占总混合物约 20 至约 33% 的 VLDPE 或 LLDPE，约 33 至约 60% 的 EVA 和约 15 至约 30% 的塑性体。基于共聚物的重量，EVA 含约 3 - 约 18% 的乙酸乙烯酯。

热密封内层可以包括其它合适的聚合物和共聚物例如聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物或离子交联聚合物。然而应该理解，本文所述的热塑聚合物并不是穷举，而仅仅是例举。

适合于保护层的热塑聚合物是本领域普通技术人员所公知的那些。可以选择热塑聚合物使热密封范围宽广，且防止了脉冲热封期间的烧穿。保护层中所包含的合适的聚合物是聚丙烯 (PP)、聚丁烯 (PB)、塑性体和 EVA。用于保护层的合适聚合物混合物的例子可以包括：

- PP 和 PB 的混合物；
- PP、PB 和 EVA 的混合物，和
- PP、PB 和塑性体的混合物。

保护层聚合物混合物的熔点范围是约 115 至 150 $^{\circ}$ C，更合适的范围是约 123 至 136 $^{\circ}$ C。保护层的 VSP 可以大于 115 $^{\circ}$ C，更合适的是约 119 至 120 $^{\circ}$ C。

该保护层可以包括其它热塑材料，例如，离子交联聚合物、VLPDE、LLDPE

或这些材料的混合物。

所述的看起来透明的外层可以是热塑聚合物或热塑聚合物混合物。用于该保护层的合适的树脂可以包括 PP、VLDPE、LLDPE、EVA、塑性体或其合适的混合物。该 LLDPE 可以是齐格勒-纳塔催化剂催化的聚合物。然而，
5 更优选使用金属茂的单中心催化制备 LLDPE。

用于看起来透明的层的合适的聚合物或聚合物混合物可以包括：

- PP 和塑性体的混合物；
- VLDPE 和塑性体的混合物；
- LLDPE 和塑性体的混合物；
- 10 · VLDPE、EVA 和塑性体的混合物；
- LLDPE、EVA 和塑性体的混合物，和
- VLDPE、塑性体和 PP 的混合物。

PP 的 VSP 可以是相对比较高的，包含 PP 的混合物可以包括比例上基本上大于 PP 的塑性体。然而应该理解本文所述的热塑聚合物不是穷举，
15 而仅仅是例举。本领域普通技术人员能够选择合适的聚合物或聚合物混合物用于基于保护层的组合物、看起来透明的层。在一个优选的实施方案中，看起来透明的层的 VSP 低于约 111°C，且优选低于 100°C。在一个实施方案中，该看起来透明的层的 VSP 低于约 80°C，且优选约 70 至约 80°C。

在保护层和内层之间可以包含一个或多个热塑层。例如，如果该多层
20 热收缩膜需要有屏障属性，则内热塑层和机械损伤热塑层可以附着在氧屏障层的相对侧。该屏障层可以包括 PVDC，聚酰胺屏障材料例如尼龙和水解的乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVOH)。例如，该屏障层可以包括二氯乙烯-氯乙烯共聚物、二氯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或其混合物。

屏障层的厚度可以是约 0.1 mil 至约 0.5 mil (2.5-12.5 μ)。更薄的
25 屏障层可能不满足所需的功能，而更厚的层不能明显地改善性能。

看起来透明的外层的厚度可以是约 0.2 mil 至约 0.8 mil (5-20 μ)。

更薄的层会导致较差的光学特性，而更厚的层无助于膜的改善。

保护层的厚度可以是约 0.5 mil 至约 1.0 mil (12.5 - 25 μ)。更薄的层在执行耐机械损伤功能时几乎是无效的，而更厚的层会降低膜的拉伸性。

可热封内层的厚度可以是约 0.4 mil 至约 1.0 mil (10 - 25 μ)，这样
5 能胜任前述功能。

根据本发明的四层膜，其中包括了氧屏障层，该四层膜的总厚度是约 1.6 mil 至约 3.0 mil (40 - 75 μ)，且更优选约 1.8 mil 至约 3.0 mil (45 - 75 μ)。更低的厚度会降低四层中至少一层的有效性，而更高的厚度降低了膜的柔性，且不会明显地改善其性能。

10 而包括屏障层的本发明的实施方案是针对四层膜而言的，应该理解一个或多个附加的热塑层可以被包括在多层膜中。例如，在屏障层和保护层之间、屏障层和内层之间或代替屏障层可以包含有一个或多个附加的热塑层。该附加的层可以包括例如 EVA、LLDPE、VLDPE、聚丙烯、EVOH、聚氨酯、丙烯腈、尼龙、离子交联聚合物或其混合物。另外，各种常规的添加剂例如滑爽剂和颜料可以常规方式被掺入膜中。
15

虽然根据本发明的膜不需要照射，但应该理解该膜可以用一个或多个通过照射交联的层制备，用以进一步拓宽和/或提高热封范围。

本发明的多层膜可以通过公知的技术制备，这些技术例如是将多层通过共挤压形成一初级管，接着通过公知技术双向拉伸该管，以形成热可收
20 缩膜。或者该膜可以是缝模流铸共挤压多层膜，随后进行双向拉伸。在另一个供选择的方案中，该膜通过涂敷迭片结构，接着进行双向拉伸而制备。

通过在 90 $^{\circ}$ C 下约 5 秒钟对膜的无限制收缩测量，或测量其等量的收缩，则得到的膜在机器加工方向和横向中的至少一个方向收缩约 20% 至约 60%。在一个优选的实施方案中，该膜在机器加工方向和横向中的至少一个
25 方向收缩至少 40%。

本发明的膜可以是平板或管状物形式。优选，该膜形成为用于包装肉、

禽肉和干酪的袋。该多层膜特别适用于由热棒、脉冲热封或其组合制备的这些袋子。

在另一方面，本发明涉及一种热收缩多层膜，其中包括：

5 一个热塑聚合物混合物的可热封内层；所述的热塑聚合物混合物具有的平均熔点是约 94℃至 96℃；

一个热塑聚合物混合物的保护层；所述的热塑聚合物混合物具有的平均熔点是约 120℃至 150℃，所述的保护层混合物经选择相对于所述的内层基本上是平衡收缩的，和

10 一个看起来透明的，邻近所述保护层的热塑外层，其中所述的外层具有比所述的保护层更低的维卡软化点，所述的维卡软化点通过 ASTM D-1525 确定。

该膜可以包括在内层和保护层之间的氧屏障中心层。例如，该屏障层可以是 PVDC。该内层、保护层和外层可以包括如上所述的任何合适的热塑聚合物或热塑聚合物混合物。该看起来透明的外层具有的 VSP 低于约 111
15 ℃。在一个实施方案中，该看起来透明的外层具有的 VSP 低于约 80℃。

在另一个方面，本发明涉及一种热收缩多层膜，包括：

一个 VLDPE、EVA 和塑性体的聚合物混合物的可热封内层；

一个 PP、PB 和 EVA 或塑性体的聚合物混合物的保护层，所述的保护层混合物经选择相对于所述的内层基本上是平衡收缩的，和

20 一个看起来透明的，邻近所述保护层 EVA、VLDPE 和 PP 的聚合物混合物的外层。

该膜可以包括在内层和保护层之间的氧屏障中心层。例如，该屏障层可以是 PVDC。该内层、保护层和外层可以包括如上所述的任何合适的热塑聚合物或热塑聚合物混合物。该看起来透明的外层具有的 VSP 低于约 111
25 ℃。在一个实施方案中，该看起来透明的外层具有的 VSP 低于约 80℃。

为了本发明可以被更容易地理解，且带来实际效果，提供以下揭示本

发明优选的实施方案的实施例作为参考。

如本文所使用的术语“聚合物”指的是聚合反应的产物，且其包括均聚物、共聚物、三元聚合物等。

如本文所使用的术语“均聚物”指的是由单一单体的聚合反应所产生的聚合物，即实际上由一种重复单元组成的聚合物。

如本文所使用的术语“共聚物”指的是由至少两种不同的单体的聚合反应形成的聚合物。例如，该术语“共聚物”包括乙烯和 α -烯烃，例如1-己烯的共聚合反应产品。然而术语“共聚合物”也包括例如乙烯、丙烯、1-己烯和1-辛烯混合物的共聚合。

如本文所使用的短语“乙烯 α -烯烃共聚物”指的是例如线型低密度聚乙烯 (LLDPE)，和很低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯 (VLDPE 和 ULDPE) 这样的不均匀 (heterogeneous) 的物质；和均聚物例如金属茂催化聚合物，例如由 Exxon 提供的 EXACT™ 物料，和由 Mitsui Petrochemical Corporation 提供的物料 TAFMER™ 物料。这些物料一般包括乙烯与选自 C₃ 至 C₁₀ α -烯烃例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等的一种或多种共聚单体的共聚物，其中共聚物的分子包括具有相对较少的支侧链或交联结构侧链的长链。其它的乙烯 α -烯烃共聚物源自 Dow Chemical Company，包括被称为 ENGAGE™、AFFINITY™ 和 ATTANE™ 的树脂，作为用于本发明的另一种乙烯 α -烯烃共聚物。

如本文所使用的术语“乙烯乙酸乙烯酯共聚物”或“EVA”指的是由乙烯和乙酸乙烯酯单体形成的共聚物，其中在共聚物中乙烯衍生单体的量占大部分，优选是约 60 至 98wt. %，在共聚物中乙酸乙烯酯衍生单元的量占小部分，优选是约 2 至 40wt. %。

如本文所使用的术语“塑性体”是低分子量的乙烯 α -烯烃共聚物，其具有的属性一般介于热塑物料和弹性体物料之间。一般，塑性体具有的乙烯结晶性介于 LLDPE 和 VLDPE 和乙烯 α -烯烃弹性体之间。用于本发明

的塑性体包括乙烯和至少一个 C_3 至 C_{10} α -烯烃的共聚物。合适的共聚物的非限制例子例如是乙烯 1-丁烯、乙烯 1-己烯、乙烯 1-辛烯和乙烯丙烯共聚物。

如本文所使用的术语“聚丙烯”指的是包含丙烯聚合单元的任何聚合物，不管该聚合物是均聚物还是共聚物，还进一步包括这样的均聚物和共聚物的混合物。

如本文所使用的术语“聚丁烯”指的是包括 1-丁烯聚合单元的任何聚合物，不管该聚合物是均聚物还是共聚物，还进一步包括这样的均聚物和共聚物的混合物。这些物料一般包括 1-丁烯与 α -烯烃单体或没有 α -烯烃单体的共聚物，例如使 1-丁烯-乙烯、1-丁烯-丙烯和 1-丁烯-具有 5 至 8 个碳原子的 α -烯烃。

如本文所使用的术语“聚偏二氯乙烯”或“PVDC”指的是 1,1-二氯乙烯共聚物，其中 1,1-二氯乙烯占共聚物的大部分，占共聚物少数的是一种或多种未饱和可共聚合单体，一般是氯乙烯和烷基丙烯酸酯（例如丙烯酸甲酯）或其占不同百分比的混合物。一般，PVDC 含本领域公知的增塑剂和/或稳定剂。

如本文所使用的短语“外层”指的是膜的最外层，在最终的包装中与环境相接触。

如本文所使用的短语“可热封”指的是通过常规的间接加热装置，能够使内层熔化粘合，该加热装置在至少一个膜接触表面上产生足够的热量，用于将热量传导至邻近的膜接触表面，且在不损失膜完整性的情况下，在表面间形成粘合界面。该粘合的界面应是充分热稳定的，当暴露于食品加工环境温度左右的温度时，能够防止气体或液体泄漏，所述食品加工，其中的食品位于管中，而该管的两端密封，以袋的形式密封。而且，在邻近的内层之间的粘合界面必须具有足够的物理强度，以抵抗由于密封在管中的食品本身的拉伸或收缩所产生的张力。

如本文所使用的短语“保护层”指的是相对于膜的其它层，可耐磨擦、抗穿刺和其它导致包装完整性降低的潜在因素的膜层。

如本文所使用的术语“屏障层”，除非另有所指，指的是氧屏障层。该屏障层可有助于抑制氧和水蒸气的传输。屏障层的功能要求是与其它层一起使通过整个多层蒸煮膜所提供的氧传输速率低于约 20cc/lm²/24 小时/atm。这可以避免某些食品的变质，例如由于氧通过膜壁进入了多层膜封闭的肉中，而产生变质。

如本文所使用的术语“基本上平衡收缩”，指的是内层和保护层具有相适应的收缩，这样就使得膜的复合结构既没有向里也没有向外卷曲。应该理解为当膜具有基本上平衡的收缩时，从膜的复合结构上去除的各独立的内层和保护层的收缩在测定时，不被考虑。

如本文所使用的术语“熔点”指的是涉及聚合物混合物时的平均熔点。通过将混合物中的热塑聚合物的熔点进行平均，并考虑各聚合物在混合物中的比例计算得到。

如本文所使用的术语“热收缩”指的是其原尺寸收缩至少 15% 的膜，这是当加热至 90°C 至少 4 秒时，由机器加工方向和横向中的至少一个方向得到的。

在一个优选的实施方案中，制备的热收缩多层膜具有：

a) 一个 VLDPE 或 LLDPE 和 EVA 和塑性体混合物的可热封内层，所述混合物的熔点约 96°C；

b) 一个 PVDC 的屏障中心层；

c) 一个 PB、PP 和塑性体或 EVA 的混合物的保护层，所述的混合物的熔点在约 123 至约 136°C；

d) 一个看起来透明的，邻近所述保护层的热塑聚合物混合物外层，经选择其具有的 VSP 低于 111°C。

在本发明的各实施方案中，该外层由以下选择：

- EVA、VLDPE 和塑性体的混合物，所述的混合物的熔点是约 96℃；
- EVA、LLDPE 和塑性体的混合物，所述的混合物的熔点是约 96℃；
- VLDPE 和塑性体的混合物，所述的混合物的熔点是约 98℃；
- LLDPE 和塑性体的混合物，所述的混合物的熔点是约 98℃；和
- 5 · PP 和塑性体的混合物，所述的混合物的熔点是约 83℃；
- VLDPE、塑性体和 PP 的混合物，所述的混合物的熔点是约 101.7℃。

适合于看起来透明的外层的优选的聚合物混合物，未列在表 C 中，其组成为：

10 a) 乙烯 α -烯烃塑性体共聚物，具有的熔点是 74℃，密度是 0.885g/cm³，熔融指数是 1.0g/10min，且 VSP 是 57℃。该塑性体占外层总混合物的约 45wt. %。

b) VLDPE 占外层总混合物的约 44wt. %，其是乙烯-辛烯共聚物，具有的熔点是 122℃，密度是 0.912g/cm³，熔融指数是 1.0g/10min，且 VSP 是 92℃。

15 c) 聚丙烯具有的熔点是 135℃，密度是 0.89g/cm³，熔融指数是 5.5g/10min，占外层总混合物的约 10wt %。

d) 加工助剂占外层总混合物的约 1wt. %。

20 基于该内层的总混合物，该可热封内层包括至少 33% 至约 60% 的 EVA，至少 20% 至约 33% 的 VLDPE 或 LLDPE 和至少 15% 至约 30% 的塑性体。基于共聚物的重量，EVA 含约 3% 至约 18% 的乙酸乙烯酯。

看起来透明的外层的厚度是 0.2 mil 至约 0.8 mil。保护层的厚度是约 0.5 mil 至约 1.0 mil。屏障层的厚度是 0.1 mil 至约 0.5 mil。可热封的内层的厚度是约 0.4 mil 至约 1.0 mil。四层膜的总厚度是约 1.6 mil 至约 3.0 mil，更优选约 1.8 mil 至约 3.0 mil。

25 一般，各种常规的添加剂例如滑爽剂和颜料可以常规方式被掺入膜中。

本发明的多层膜可以通过公知的技术制备，这些技术例如是将该多层通过共挤压形成一初级管，接着通过公知技术双向拉伸该管，以形成热可收缩膜。公开于 Pahlke 的 US3,456,044 中的“双泡”技术可以用于生产本发明的膜。或者该膜可以是缝模流铸共挤压多层膜，随后进行双向拉伸。

5 在另一个供选择的方案中，涂敷迭片结构可以用于该多层膜。例如，第一管状内层可以被挤压，且随后将屏障层、保护层和管状外层顺序涂敷在内层上，以形成复合的初级管，将其双向拉伸。涂敷迭片结构工艺公开在 Brax 等人的 US3741253 中。

如果本发明的膜是以管状料生产的话，则通过热棒在一定长度的该管状膜的一端加以密封，或横跨该管子的宽度，以任意数量的纵向间隔位置密封，然后切断管子或分开一边，以形成袋口，这样就可以生产出袋子来。

10 如果本发明的膜以平板的形式制造的话，则将两个重叠膜板的三边，用热棒密封形成袋子。当进行热棒密封操作时，彼此之间被热封形成缝合线的表面作为本发明多层膜的可热封内层。该内层形成袋的内部，而外层形成袋的外部。在填料之后通过脉冲热封将袋口密封。一旦食品被放入袋中，

15 该包装被排空，且一般通过脉冲热封技术将袋口密封。

具体实施方式

实施例 1

在一系列测试中，四层膜包括一个可热封内层、一个 1、1-二氯乙烯共聚物类型的氧屏障中心层、一个保护层和一个看起来透明的外层。该四层膜是双向热收缩类型，通过在前述 Pahlke 的 US3456044 中广泛描述的双泡或夹泡方法制备。特别是所有的四层同时被共挤压。

20

通过下述任一测试步骤，测量袋的某些物理属性。

通过在 90°C 下 5 秒钟，测量拉伸膜无限制的收缩得到收缩值。由给定的定向膜的样品切割下来四个测试样品，对其进行测试。该样品在机器加工方向上被切割成 10cm，在横向上被切割成 10cm。各样品在 90°C 水浴中完全浸泡 5 秒。测量收缩样品端之间的距离。测量的收缩样品的距离和原

25

始 10cm 的差乘以 10, 就得到了样品收缩的百分数。对于给定的膜样品的 MD 收缩值, 求四个样品的收缩的平均值, 对于 TD 收缩值求四个样品的收缩的平均值。

5 通过将五层膜浸入甘油浴中数个小时, 从屏障层将屏障层两侧的两层分离。如上所述测量分离层的收缩。

进行脉冲热封范围测试, 以确定和比较脉冲密封塑膜的可接受电压范围。使用肉加工中的抽真空脉冲密封机, 用以将置于袋中的产品抽真空和密封。Boss Vacuum Packaging Machines 制备这样的抽真空密封机。该抽真空密封机装备有聚四氟乙烯布覆盖的脉冲密封带。向密封带施加恒压, 10 且是不可调的。(这一般是针对工业化的所采用的市售抽真空密封机而言的。)将电压施用于密封带的时间进行调节, 以控制密封时间, 来获得不会漏的坚固的密封。调节的时间是 0 至 4.0 秒或机器上指示器的 0 至 10。

将膜样品置于抽真空密封机中, 并调整密封时间, 以确定获得坚固密封所需要的最小时间, 和获得良好密封而不被烧穿的最大时间。

15 这些测试的结果列于表 A 中。表 B 列出了用于内层、保护层和外层的树脂混合物的平均熔点。考虑各聚合物在具体混合物中的比例, 计算各混合物的平均熔点。在混合物中各聚合物的比值分数乘以其熔点, 则这些值的总和是混合物的熔点。表 C 明确了内层、保护层和外层的配方。表 D 明确了用于混合物的各单个树脂。

20 该表使用下述命名法:

内层: 热封内层。

PVDC: 氧屏障中心层。

保护层: 保护层。

外层: 看起来透明的外层。

25

表 A

测试	配方/%				收缩 % MD/TD			朦胧/ 光泽	收缩之 后的颜 色	密封 范围
	内层	PVDC	保护 层	外层	内层	保护层/ 外层*	膜			
1**	IC/60	11	0	OD/29	60/56	20/26	46/43	10/76	非常朦 胧	3-5
2	IC/60	11	ATC/ 9	OC/20	51/52	51/52	54/53	8/91	透明	3-3.5
3	IC/60	11	ATD/ 9	OD/20	53/55	12/27	49/52	13/75	白	3-5
4	IC/60	11	ATD/ 9	OE/20	55/56	13/42	52/55	17/61	白	3-5
5	IC/60	11	ATD/ 9	OF/20	56/57	18/48	50/57	18/57	白	3-5
6	IC/60	11	ATG/ 20	OC/9	54/53	28/41	47/49	8/88	透明	3-4
7	IC/60	11	ATH/ 20	OC/9	53/54	26/35	44/47	9/86	透明	3-4.5
8	IC/60	11	ATH/ 20	OL/9	57/57	30/38	48/50	9/89	透明	3-4.5
9	IC/60	11	ATH/ 20	ON/9	50/52	23/37	47/49	9/83	透明	3-5
10	IC/60	11	ATH/ 20	OO/9	59/57	37/41	54/52	8/93	透明	3-5
11	IC/60	11	ATH/ 20	OP/9	59/58	24/29	48/47	15/86	透明***	3-5.5
12	IC/60	11	ATH/ 20	OQ/9	54/55	36/39	51/52	11/87	透明	3-5.0
13	IC/60	11	ATH/ 20	OE/9	51/54	27/35	49/50	18/64	朦胧	3-5.0
14	IC/60	11	ATH/ 20	OD/9	50/53	24/36	52/53	13/76	朦胧	3-5.0
15	ID/60	11	ATH/ 20	OR/9	57/58	37/41	54/53	11/79	透明	3-5.0

* 保护层和看起来透明的外层不能被分离。

**目前市售的三层产品。

***膜是透明的，但在质地上表面粗糙。

5

10

15

表 B

测试	内层			保护层			外层			保护层&外层
	类型	%	熔点 Pt°C	类型	%	熔点 Pt°C	类型	%	熔点 Pt°C	平均熔点 Pt°C
1	IC	60	96				OD	1	135	-
2	IC	60	96	ATC	9	96	OC	20	96	96
3	IC	60	96	ATD	9	87	OD	20	128	115
4	IC	60	96	ATD	9	87	OE	20	111	104
5	IC	60	96	ATD	9	87	OF	20	101	97
6	IC	60	96	ATG	20	124	OC	9	96	115
7	IC	60	96	ATH	20	135	OC	9	96	123
8	IC	60	96	ATH	20	135	OL	9	96	123
9	IC	60	96	ATH	20	135	ON	9	98	124
10	IC	60	96	ATH	20	135	OO	9	98	124
11	IC	60	96	ATH	20	135	OP	9	135	131
12	IC	60	96	ATH	20	135	OQ	9	83	112
13	IC	60	96	ATH	20	135	OE	9	111	124
14	IC	60	96	ATH	20	135	OD	9	128	133
15	ID	60	96	ATH	20	135	OR	9	83	112

表 C

层	配方	平均熔点°C	VSP °C*
内层			
IC	10% 1005 VN2, 24% 1003 VN4, 35% VP 8770, 30% SL 4100, 1% PA	96	79.2
ID	10% 1005 VN2, 24% 1003 VN4, 35% VP 8770, 30% Elite 5400, 1% PA	96	
保护层			
ATC	10% 1005 VN2, 24% 1003 VN4, 35% VP 8770, 30% SL 4100, 1% PA	96	79.2
ATD	100% Bynel 3101	87	
ATG	45% APRYLL 3020GN23, 44% 8640, 10%3101	124	
ATH	45% KF211 SB,44% 8640,10%3101	135	119.9
外层			79.2
OC	10% 1005 VN2, 24% 1003 VN4, 35% VP 8770, 30% SL 4100, 1% PA	96	
OD	45% KF211 SB,30% 8640,24%8770, 1% PA	128	
OE	40% KF211 SB, 59% VP 8770,1% PA	111	
OF	40% APRYLL 3020GN23, 59% VP 8770,1% PA	101	
OL	10% 1005 VN2, 24% 1003 VN4, 35% VP 8770, 30% 5056, 1% PA	96	
ON	50% 5056, 50% VP 8770	98	
OO	50% SL 4100, 50% VP 8770	98	78.7
OP	100% Adsyl	135	110.8
OQ	10% KF 211 SB, 89% VP 8770, 1% PA	83	71.5
OR	10% 1005 VN2, 24% 1003 VN4,35% VP 8770 30% Elite 5400, 1% PA	96	

*维卡软化点，是树脂混合物的软化点。

表 D

树脂	制造商	聚合物类型	熔融指数 g/10min	密度 g/cm ³	熔点 °C	VSP °C
VN1003 VN4	ATO Evatane 13.5% VA	EVA	0.35	0.935	93	73
VN1005 VN2	ATO Evatane 5% VA	EVA	0.40	0.928	102	83
SL 4100	Dow Attane	VLDPE	1.00	0.912	122	92
VP 8770	Dow Affinity	塑性体	1.0	0.885	74	57
8640	Shell PB	PB 聚丁烯	1.0	0.908	116	113
3101	DuPont Bynel	EVA Tie 聚合物	3.5	0.943	87	65
5056	Dow Dowlex	LLDPE	1.1	0.919	122	104.5
PA	Ampacet 100031	加工助剂	2.0	0.94	122	
KF 211 SB	Borealis Daplen PP	PP 聚丙烯	8.0	0.90	165	152
APRYLL 3020GN23	ATO	PP 聚丙烯	1.8	0.90	148	
Adsyl 5 C 37	Montell	PP 聚丙烯	5.5	0.89	135	110.8
Elite 5400	Dow	LLDPE 金属茂	1.0	0.916	122	92

测试结果的讨论

测试 1 是根据国际专利申请公开 W000/32393 的描述而制备的当前市
5 售的三层产品。如表 A 中所示，当与测试 2 中的一般的非交联膜相比，该
膜具有较高的 3-5 的热封范围，而测试 2 的膜具有 3-3.5 的热封范围。

虽然测试 1 的膜是市场可接受的产品，但它不具有如测试 2 膜的高透
明度和光泽。与测试 2 的膜相比，其显示出较高的朦胧感和较低的光泽度。
另外，在膜收缩之后，与测试 2 的膜相比，其变得非常朦胧。如表 A 中所
10 示。

测试 2 是由可热收缩、非交联膜组成的，其为用于工业的一般结构。
内层和外层的熔点是相同的，具有相同的配方。膜的密封强度满足了产品
的需要，而密封范围非常窄，如表 A 中所示。

测试 6 至 12 和 15 证明了本发明的膜中，看起来透明的外层材料比保
15 护层的材料具有更低的 VSP。可以预知各看起来透明的外层的 VSP 均小于
111°C。意想不到的是膜的光学性质得到了改善，且在收缩之后，膜保持
了透明。与测试 2 的常规膜相比，热封范围也得到了改善。

而测试 6、7 和 8 的膜的热封范围并没有与测试 1 的膜同样宽，随着

外层混合物中增加了 LLDPE 5056 或 VLDPE 4100 的比例，如在测试 9 或 10 中，热封范围得以改善至与测试 1 相同。

测试 3、4、5、13 和 14 证明，如果看起来透明的外层是由 VSP 大于保护层的话，则光学属性得不到改善。

5 在测试 11 中，看起来透明的外层包含有低 VSP 的聚丙烯。即使聚丙烯与其它测试相比具有高熔点，但由于其与用于保护层的聚丙烯相比具有低的 VSP，所以在收缩之后该膜保持透明。该膜不被认为会为市场所接受，因为膜的表面粗糙。这可能是由于保护层和外层的结合收缩而显现出来的外层的低收缩造成的。

10 根据本发明的多层膜具有高热水密封强度，高耐烧穿性、宽脉冲密封范围、增强的耐穿刺性和出色的光学性能，而无需用照射交联膜的额外步骤。

当然应该认识到以上是以实施例的方式提供本发明的解释，所有这样的和其它的改进和变化对本领域普通技术人员是显而易见的，应该落入本
15 文所述的本发明的宽范围和领域中。