



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101754853 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 200880025505. 6

(22) 申请日 2008. 07. 22

(30) 优先权数据

11/880, 814 2007. 07. 23 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 01. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/070728 2008. 07. 22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/015126 EN 2009. 01. 29

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 I · H · 李 H · E · 申克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 韦欣华

(51) Int. Cl.

B32B 27/00(2006. 01)

B32B 27/30(2006. 01)

B32B 27/32(2006. 01)

B32B 27/36(2006. 01)

B65D 65/00(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0447988A , 1991. 09. 25,

EP 0447988A , 1991. 09. 25, 第 2 页第 1-17
行, 权利要求 1, 4-7, 10, 14, 15.

EP 1563990A , 2005. 08. 17, 说明书第
1, 42-44, 51, 55 段 .

US 2007092744A , 2007. 04. 26, 第
142, 143, 145 段 .

审查员 陈秀娟

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

定向后显示收缩稳定性的可热收缩的多层膜
或管

(57) 摘要

本文公开了包含结构层、热密封层和气体阻挡层的可热收缩的定向多层膜。所述结构层包含聚合物,所述聚合物选自乙烯与 C3-C8 烯键式不饱和羧酸的共聚物、所述共聚物的离聚物、聚酯、以及它们的共混物。所述热密封层包含聚合物,所述聚合物选自: 乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯、以及它们的共混物。所述阻挡层位于所述结构层与所述热密封层之间,所述阻挡层包含至少一种乙烯乙醇共聚物,所述乙烯乙醇共聚物具有存在于所述聚合物链中的约 2 至约 8 摩尔%的 1,2- 二醇结构单元。所述膜尤其适用于制造收缩袋。

1. 可热收缩的定向多层膜,所述多层膜由以下组成:

A) 包含聚合物的结构层,所述聚合物选自:乙烯与 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚物、所述共聚物的离聚物、聚酯、以及它们的共混物;

B) 由聚合物组成的热密封层,所述聚合物选自:乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯、以及它们的共混物;

C) 由至少一种乙烯乙烯醇共聚物组成的气体阻挡层,所述乙烯乙烯醇共聚物具有存在于聚合物链中的约 2 至约 8 摩尔%的 1,2-二醇结构单元,并且所述气体阻挡层位于所述结构层和所述热密封层之间;和

D) 至少一个粘合剂层,其中所述粘合剂层包含:

1) 至少一种官能化聚合物组分,所述官能化聚合物组分选自:

a) 酸酐改性的聚合物, b) 包含乙烯和共聚单体的共聚单元的共聚物,所述共聚单体选自 C_4-C_8 不饱和酸酐、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的单酯、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的二酯,以及 c) 它们的混合物;

2) 乙烯共聚物,所述乙烯共聚物化学上与所述官能化聚合物组分不同,所述乙烯共聚物包含乙烯和共聚单体的共聚单元,所述共聚单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯以及它们的混合物,所述烷基具有 1 至 10 个碳原子;以及任选地

3) 增粘剂树脂;

其特征在于,所述膜在初次暴露于 85°C 的温度下至少一分钟后,所述膜能够收缩至比原始尺寸小至少 25% 的尺寸。

2. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,所述多层膜是双轴向取向的。

3. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸为丙烯酸或甲基丙烯酸。

4. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述乙烯与 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚物还包含至少一种其它共聚单体的共聚单元。

5. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述结构层包含乙烯与 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚物的离聚物。

6. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述结构层包含聚酯。

7. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述结构层包含离聚物。

8. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述热密封层包含乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

9. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述热密封层包含选自乙烯丙烯酸烷基酯共聚物和乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物的共聚物。

10. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述热密封层包含聚乙烯。

11. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,所述多层膜为管的形式。

12. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述结构层与所述气体阻挡层相邻并且接触。

13. 权利要求 1 的可热收缩的多层膜,其中所述热密封层与所述气体阻挡层相邻并且接触。

14. 收缩袋,所述收缩袋包含定向多层膜,所述定向膜由以下组成:

A) 包含聚合物的结构层,所述聚合物选自:乙烯与 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸的共

聚物、所述共聚物的离聚物、聚酯、以及它们的共混物；

B) 由聚合物组成的热密封层,所述聚合物选自:乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯、以及它们的共混物；

C) 由至少一种乙烯乙烯醇共聚物组成的气体阻挡层,所述乙烯乙烯醇聚合物具有存在于所述聚合物链中的约 2 至约 8 摩尔%的 1,2- 二醇结构单元,和所述气体阻挡层位于所述结构层和所述热密封层之间 ;和

D) 至少一个粘合剂层,其中所述粘合剂层包含：

1) 至少一种官能化聚合物组分,所述官能化聚合物组分选自 :a) 酸酐改性的聚合物, b) 包含乙烯和共聚单体的共聚单元的共聚物,所述共聚单体选自 C_4-C_8 不饱和酸酐、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的单酯、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的二酯,以及 c) 它们的混合物；

2) 乙烯共聚物,所述乙烯共聚物化学上与所述官能化聚合物组分不同,所述乙烯共聚物包含乙烯和共聚单体的共聚单元,所述共聚单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯以及它们的混合物,所述烷基具有 1 至 10 个碳原子 ;以及任选地

3) 增粘剂树脂；

其特征在于,所述膜在初次暴露于 85℃ 的温度下至少一分钟后,所述膜能够收缩至比原始尺寸小至少 25% 的尺寸。

15. 权利要求 14 的收缩袋,其中所述结构层包含乙烯与 C_3-C_8 α , β - 烯键式不饱和羧酸的共聚物,其中所述酸为丙烯酸或甲基丙烯酸。

16. 权利要求 14 的收缩袋,其中所述结构层包含乙烯与 C_3-C_8 α , β - 烯键式不饱和羧酸的共聚物的离聚物。

17. 权利要求 14 的收缩袋,其中所述结构层包含聚酯。

18. 权利要求 14 的收缩袋,其中所述多层膜为双轴向取向的薄膜。

19. 由权利要求 1 的多层膜形成的制品。

定向后显示收缩稳定性的可热收缩的多层膜或管

发明领域

[0001] 本发明涉及可热收缩的层压薄膜,这些薄膜尤其可用于包装应用。

[0002] 发明背景

[0003] 双轴向取向的薄膜层压体大规模商用于食物的收缩包装。例如,双轴向取向的聚偏二氯乙烯 (PVDC) 层压体已经广泛用于制造包装的肉类和奶酪产品,这一定程度上是由于这些层压体显示出优异的收缩特性。虽然 PVDC 的物理特性非常适合包装应用,但使用这种材料也存在许多加工性能上的缺陷。具体地讲, PVDC 具有热不稳定性,因而需要使用特殊设备来处理 PVDC 薄膜。此外, PVDC 长期暴露于高温环境中易于产生凝胶和碳化颗粒。因此,为了生产出黑点尽可能少的优质产品,制造 PVDC 薄膜过程中必须格外小心。据了解, PVDC 还会在电子束照射下褪色。此外,由 PVDC 和乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA) 的多层膜形成的收缩袋在韧性上也存在不足。为了解决这个问题,往往在袋上设置补片,以便为包装产品提供附加保护,例如在带骨的肉的包装中。补片不美观,并且其设置需要附加工序。

[0004] 已经开发了多种适用于收缩袋的尼龙基组合物以克服 PVDC 袋的各种缺点。例如,美国专利 5,053,259 描述了包含无定形尼龙共聚物和具有至少 145°C 的熔点的共聚酰胺的共混物的定向多层膜。第一外层包含聚烯烃、离聚物、PVDC、EVA 或乙烯-乙烯醇 (EVOH) 共聚物或它们的混合物。实例中的组合物在 90°C 下显示出 15% 至 51% 的收缩值。欧洲专利 0987103B1 描述了纵向拉伸比大于或等于 3 : 1、横向拉伸比大于或等于 6 : 1 的双轴向取向的多层膜。该薄膜具有包含聚烯烃(包括乙烯与极性共聚单体的共聚物)的外部热密封层和结晶或部分结晶的共聚酰胺(任选地包含 EVOH) 的另一个层。在 120°C 下,该薄膜的每个方向上具有至少 10% 的自由收缩率,并且所公开的组合物在 120°C 下显示出最高 56% 的收缩率。

[0005] 虽然由尼龙组成的收缩袋具有所期望的性质,但也表现出某些性能上的局限性。例如,与 PVDC 基收缩袋相比,此类袋子往往比较硬,并且与许多适用于较软 PVDC 袋的包装操作具有较低的相容性。此外,尼龙收缩袋在定向后无法达到 PVDC 收缩袋那样高的收缩水平。这是由于含尼龙的薄膜在挤出和定向工艺后在室温下发生的后结晶较完全。因此,会根据贮藏条件发生不可预测的不同程度的收缩。制造定向薄膜后的前两三周内后结晶程度最为严重。不论是离线还是在室温下贮藏或老化几周后,工业制造的 PVDC 袋在 95°C 下的收缩率常常达到 50 至 60%。相比之下,含尼龙的收缩袋在贮藏或老化后,在 95°C 下很少表现出大于 40% 的收缩率。一般来讲,含尼龙的薄膜在老化后的收缩率通常介于 20% 和 40% 之间。在 95°C 以下的收缩率甚至更低。口袋制造商不得不制造尺寸更大的平放袋来适应这种情况,从而弥补上述缺陷。此外,还需要库存各种尺寸的口袋,从而降低了效率。

[0006] 具有包含 EVOH 的阻挡层的收缩膜和收缩袋也是已知的。例如,欧洲专利 0217252B1 描述了包括聚合物外层和热密封内层的薄膜,该薄膜任选地在内层和外层之间具有 EVOH 氧气阻挡层。热密封层包含乙烯和 α -烯烃的直链共聚物。热密封层还可包含与乙烯/ α -烯烃共聚物相容并选自下列物质的聚合物:线性低密度聚乙烯、线性高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、EVA、酸改性 EVA、聚丙烯、乙烯/丙烯共聚物、离聚物和乙烯/丙烯酸

烷基酯共聚物。外层聚合物可以选自下列物质：乙烯和 α -烯烃的共聚物、EVA、聚酰胺和离聚物树脂，并且阻挡层可以为 PVDC 或 EVOH。

[0007] 欧洲专利 0447988B1 公开了具有下列部分的可热收缩的多层热塑性薄膜：(a) 热密封层；(b) 选自下列物质的气体阻挡层：偏二氯乙烯共聚物、EVOH 共聚物、聚酰胺或共聚酰胺，以及这些聚合物的共混物；(c) 由选自下列物质的聚合物形成的至少一个聚合物结构层：极低密度聚乙烯的乙烯共聚物、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、与乙烯基或丙烯酸类共聚单体的乙烯共聚物、离聚物、烯属聚合物和官能团改性的共聚物、聚酰胺、聚酯、共聚酯和这些聚合物的共混物，以及 (d) 任选地至少一个粘合剂层。

[0008] 共同未决的美国专利申请序列号 11/644976 公开了可热收缩的多层膜，其中第一层包含选自 EVOH、聚酰胺以及它们的混合物的聚合物，第二层包含选自下列物质的聚合物：聚乙烯均聚物、乙烯共聚物、聚丙烯均聚物、丙烯共聚物、聚酯、聚酰胺、聚氯乙烯、聚碳酸酯、环状烯烃聚合物以及它们的混合物，第三粘合剂层存在于第一层和第二层之间并与这两个层接触。第三层基本由两种乙烯共聚物（其中一种为官能化的乙烯共聚物）和增粘剂树脂的共混物形成。

[0009] 欧洲专利 0571260 公开了包含两个外层、一个内部阻挡层和优选地粘合剂层的薄膜，其中外层由至少一种热塑性离聚物树脂组成，内部阻挡层包含具有半结晶结构的热塑性乙烯乙醇共聚物，粘合剂层位于阻挡层和每个外层之间。粘合剂层优选地为乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

[0010] 欧洲专利 1563990 公开了双轴向取向、可双轴向热收缩的气体阻挡热塑性多层膜，所述多层膜由下列层组成：含有乙烯均聚物或共聚物的第一外层；气体阻挡核心层，例如 EVOH；热塑性第二外层；以及包含丙烯、乙烯和 C_4 - C_8 α -烯烃的三元共聚物的内层。

[0011] 美国专利 4,939,040 公开了具有 $50\text{cm}^3\text{O}_2/24\text{hr}/\text{m}^2/\text{atm}$ 以下气体渗透性的可拉伸多层膜，其包括下列层：由例如包含 1 至 20 重量%的硬度调节剂的 EVOH 而制备的阻挡层；以及优选选自乙烯与乙酸乙烯酯、丙烯酸甲酯或丙烯酸丁酯的共聚物的（一个或多个）可拉伸层；还任选地包含至少一个由特别是离聚物树脂或 EVA 制备的外部热密封层。

[0012] 美国专利 6,146,726 提供了包含最外层、作为核心层的气体阻挡层和作为最内层的密封层的可热收缩的多层膜，其中密封层由包含通过利用限定几何形状的催化剂而得到的直链亚乙基-1-辛烯共聚物的材料形成。介于最外层与核心层之间的中间层由选自下列树脂的至少一种树脂形成：聚酰胺树脂、热塑性聚酯树脂和乙烯共聚物树脂。气体阻挡层可以为 EVOH。最外层由至少一种聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯树脂形成。

[0013] 美国专利 5,387,470 公开了包括含有极低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯的第一核心层以及两个均含有离聚物的外层的多层膜。该薄膜还可包括附加的核心层和/或例如 EVOH 的氧气阻挡层，并可对其进行定向以提供可热收缩的薄膜。

[0014] 这些类型的 EVOH 薄膜层压体具有优异的阻挡性能。然而，在多层结构中要对 EVOH 进行定向比较困难。一直以来，EVOH 很难拉伸部分地归因于其特殊的机械特性。也就是说，应力诱发的结晶速率随着定向温度的升高而显著提高。因此，发现在约 70°C 至约 160°C 的温度下定向的 EVOH 与虽然加热但未在这些温度下定向的 EVOH 相比具有较高水平的结晶度。（参见 R. Chou 与 I. H. Lee, “The Behavior of Ethylene Vinyl Alcohol Amorphous Nylon Blends in Solid Phase Thermoforming”, J. Plastic Film & Sheet, 13, 74-93,

1997)。在这些温度下定向的 EVOH 层压薄膜中现有晶体形态发生破裂,从而导致 EVOH 层颈缩并且在 EVOH 中产生断裂,因此很难将层压薄膜均匀地拉伸。与 EVOH 拉伸相关的另一方面为存在明显屈服点,该屈服点在应力-应变曲线中量度,然后进行应变硬化。这些变形现象导致颈缩在定向过程中蔓延。有人指出,在 80℃ 下拉伸时的变形是均匀的,但是在 120℃ 的拉伸温度下变形则变得更加均匀(参见 K. Djeddar 等人,“Tensile Drawing of Ethylene/Vinyl Alcohol Polymers:第 1 部分,Influence of Draw Temperature on the Mechanical Behaviour”,Polymer, 39, 3945, 1998)。为进一步增加 EVOH 定向的难度,当 EVOH 与其他聚合物在多层结构中共挤出时,多层膜的其他层中聚合物的软化温度范围在很多情况下不能与 EVOH 的最佳拉伸温度很好地重叠,从而导致组合结构的拉伸达不到最佳状态(参见 T. Okaya 和 K. Ikari,第 8 章,“Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers”,Polyvinyl Alcohol Developments(C. A. Finch 编著)John Wiley, New York, 1992; 以及 R. Chou 和 I. H. Lee, supra)。Eval Americas Technical Bulletin No. 150 “Thermoforming of Eval[®] Resin Containing Structures”描述的热成型技术与聚烯烃双轴向取向的方法非常相似。如其中所述,由于在聚丙烯的最佳成形温度范围下 EVOH 的快速结晶率导致产生断裂,因此在聚丙烯 EVOH 薄板固相压力成型过程中不推荐使用 32 摩尔%的乙烯 EVOH(例如 Eval[®] F101)。

[0015] 已研发出了各种提高 EVOH 拉伸性的方法。这些方法中的大多数均涉及将其他聚合物共混入 EVOH。例如,美国专利 5, 126, 402 描述了共混有 5 至 95 重量%的无定形聚酰胺的乙烯乙烯醇共聚物的共混物,每千克聚酰胺中所含的端羧基少于约 0. 100 当量。此类共混物具有更好的热稳定性和抗氧化性,同时提供所需的可成形性。美国专利 4, 911, 979 描述了可热收缩的层压薄膜,该薄膜包括至少两层混合树脂层,该混合树脂层基本上由 65 至 85 重量%的聚酰胺树脂和 15 至 35 重量%的皂化乙烯乙酸乙烯酯组成;以及含有至少 55 重量%的皂化乙烯乙酸乙烯酯的层。当加热至 75℃ 但不高于 100℃ 时,此类层压体可以双轴向拉伸。美国专利 5, 286, 575 描述了共混有 5 至 95 重量%的无定形聚酰胺共聚物的乙烯乙烯醇共聚物的共混物,该无定形聚酰胺具有约 30℃ 至 100℃ 的玻璃化转变温度和改善的同步定向性质。美国专利 5, 037, 703 描述了一种多层结构,其中乙烯乙烯醇共聚物与 5 至 50 重量%的热塑性聚酯共混,该热塑性聚酯包含至少 50 摩尔%的间苯二甲酸(按甲酸组分总摩尔数计),以及 0. 1 至 30 摩尔%的 1, 3-二(β-羟基乙氧基)-苯和/或二甘醇(按二醇组分总摩尔数计)。据称此类多层结构在高速热拉伸过程中可防止形成针孔或断裂。

[0016] 其他提高可拉性和拉伸性的方法包括使用改性的 EVOH 共聚物和具有不同性质的 EVOH 聚合物的混合物。例如,美国专利 4, 713, 296 描述了包含 0. 1 至 5 摩尔%的吡咯烷酮环的改性乙烯乙烯醇共聚物的层压体,吡咯烷酮环中含有使层压体具有优异的拉伸性的单元。美国专利 6, 372, 359B1 描述了具有树脂组合物的聚丙烯多层膜,所述树脂组合物包含具有不同的并且部分重叠的熔融温度范围的两种乙烯乙烯醇共聚物。此类组合物提供了高度的拉伸性和优异的气体阻挡性质。

[0017] 期望得到性质增强的可双轴向取向的多层收缩薄膜,该收缩薄膜虽然掺入了 EVOH 但是同样表现出 PVDC 所具有的优异的外层韧性和硬度。此外,如果薄膜层压体的特征在于具有随着时间的推移具有最小收缩损失的高收缩率并且可以通过常规收缩薄膜的制备方法和温度来制备,那将是非常有用的。如果此类薄膜在等于或低于 95℃ 的温度下还表现出高收缩率,则其可以有利地用于制备能够更加有效地保存食品的收缩袋。

[0018] 发明概述

[0019] 一方面,本发明涉及可热收缩的定向多层膜,该薄膜包括:

[0020] A) 包含聚合物的结构层,该聚合物选自:乙烯与 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚物、所述共聚物的离聚物、聚酯、以及它们的共混物;

[0021] B) 包含聚合物的热密封层,该聚合物选自:乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯、以及它们的共混物;和

[0022] C) 包含至少一种乙烯乙烯醇共聚物的气体阻挡层,所述乙烯乙烯醇共聚物具有存在于聚合物链中的约 2 至约 8 摩尔%的 1,2-二醇结构单元,并且所述气体阻挡层位于所述结构层与所述热密封层之间;

[0023] 其特征在于,所述膜在初次暴露于 85℃ 的温度下至少一分钟后,所述膜能够收缩至比原始尺寸小至少 25% 的尺寸。

[0024] 本发明还涉及包含定向多层膜的收缩袋,所述定向薄膜包括:

[0025] A) 包含聚合物的结构层,该聚合物选自:乙烯与 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚物、所述共聚物的离聚物、聚酯、以及它们的共混物;

[0026] B) 包含聚合物的热密封层,该聚合物选自:乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯、以及它们的共混物;和

[0027] C) 包含至少一种乙烯乙烯醇共聚物的气体阻挡层,所述气体阻挡层位于所述结构层和所述热密封层之间;

[0028] 其特征在于,所述膜在初次暴露于 85℃ 的温度下至少一分钟后,所述膜能够收缩至比原始尺寸小至少 25% 的尺寸。

[0029] 更具体地说,本发明涉及可热收缩的定向多层膜,所述多层膜由以下组成:

[0030] A) 包含聚合物的结构层,所述聚合物选自:乙烯与 C_3-C_8 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚物、所述共聚物的离聚物、聚酯、以及它们的共混物;

[0031] B) 由聚合物组成的热密封层,所述聚合物选自:乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯、以及它们的共混物;

[0032] C) 由至少一种乙烯乙烯醇共聚物组成的气体阻挡层,所述乙烯乙烯醇共聚物具有存在于聚合物链中的约 2 至约 8 摩尔%的 1,2-二醇结构单元,并且所述气体阻挡层位于所述结构层和所述热密封层之间;和

[0033] D) 至少一个粘合剂层,其中所述粘合剂层包含:

[0034] 1) 至少一种官能化聚合物组分,所述官能化聚合物组分选自:

[0035] a) 酸酐改性的聚合物, b) 包含乙烯和共聚单体的共聚单元的共聚物,所述共聚单体选自 C_4-C_8 不饱和酸酐、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的单酯、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的二酯,以及 c) 它们的混合物;

[0036] 2) 乙烯共聚物,所述乙烯共聚物化学上与所述官能化聚合物组分不同,所述乙烯共聚物包含乙烯和共聚单体的共聚单元,所述共聚单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯以及它们的混合物,所述烷基具有 1 至 10 个碳原子;以及任选地

[0037] 3) 增粘剂树脂;

[0038] 其特征在于,所述膜在初次暴露于 85℃ 的温度下至少一分钟后,所述膜能够收缩至比原始尺寸小至少 25% 的尺寸。

[0039] 本发明还涉及收缩袋,所述收缩袋包含定向多层膜,所述定向膜由以下组成:

[0040] A) 包含聚合物的结构层,所述聚合物选自:乙烯与 C_3-C_8 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚物、所述共聚物的离聚物、聚酯。以及它们的共混物;

[0041] B) 由聚合物组成的热密封层,所述聚合物选自:乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯、以及它们的共混物;

[0042] C) 由至少一种乙烯乙烯醇共聚物组成的气体阻挡层,所述乙烯乙烯醇共聚物具有存在于所述聚合物链中的约 2 至约 8 摩尔%的 1,2-二醇结构单元,和所述气体阻挡层位于所述结构层和所述热密封层之间;和

[0043] D) 至少一个粘合剂层,其中所述粘合剂层包含:

[0044] 1) 至少一种官能化聚合物组分,所述官能化聚合物组分选自:a) 酸酐改性的聚合物,b) 包含乙烯和共聚单体的共聚单元的共聚物,所述共聚单体选自 C_4-C_8 不饱和酸酐、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的单酯、具有至少两个羧酸基的 C_4-C_8 不饱和酸的二酯,以及 c) 它们的混合物;

[0045] 2) 乙烯共聚物,所述乙烯共聚物化学上与所述官能化聚合物组分不同,所述乙烯共聚物包含乙烯和共聚单体的共聚单元,所述共聚单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯以及它们的混合物,所述烷基具有 1 至 10 个碳原子;以及任选地

[0046] 3) 增粘剂树脂;

[0047] 其特征在于,所述膜在初次暴露于 85°C 的温度下至少一分钟,所述膜能够收缩至比原始尺寸小至少 25% 的尺寸。

[0048] 发明详述

[0049] 本发明的组合物为在暴露于至少 85°C 的温度下时能够显著收缩的定向的多层薄膜层压体。该薄膜为通常称为“收缩薄膜”或“收缩包装膜”类薄膜中的一部分。此类薄膜在制造“收缩袋”方面非常有用。因此,本发明的组合物为多层层压的收缩薄膜和由此类薄膜制成的结构。

[0050] 收缩薄膜为在制造过程中经历拉伸操作的定向薄膜,该薄膜在制造过程中未进行热固化。因此,该薄膜能够通过首次(即初次)暴露在高于其定向温度的温度下收缩至接近其未拉伸的大小或尺寸来改变尺寸。此类薄膜在随后暴露在高于定向温度的温度下不会发生任何较大程度的收缩。

[0051] 收缩薄膜为在制造过程中经历拉伸操作的定向薄膜,该薄膜在制造过程中未进行热固化。因此,该薄膜能够通过首次(即初次)暴露在高于其定向温度的温度下收缩至接近其未拉伸的大小或尺寸来改变尺寸。此类薄膜在随后暴露在高于定向温度的温度下不会发生任何较大程度的收缩。

[0052] 本发明的可热收缩的薄膜一般为平纸片的形式或管的形式。该薄膜为厚度为 275 微米或小于 275 微米的定向的多层层压结构,该结构能够在初次暴露于 85°C 的温度下至少一分钟从他们原始取向的尺寸收缩 25% 或更多。优选地,该薄膜能够在此类情况下暴露于 95°C 的温度下从他们原始取向的尺寸收缩 35% 或更多。就应用而言,要求收缩袋从原始尺寸收缩约 40% 至约 50% 是正常的。

[0053] 收缩性质通过下列步骤测定:将纵向(MD)与横向(TD)标记的 $101\text{mm} \times 101\text{mm}$ 的方形薄膜置于维持在 85°C 的水浴中 2 分钟,然后测量处理过后的薄膜尺寸。收缩百分率为根

据公式 $[(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$ 计算所得的绝对值, 其中 L_1 为收缩后纵向或横向的尺寸, L_0 为原始薄膜的纵向或横向的尺寸。

[0054] 本发明的可热收缩的多层膜组合物具有至少三层: 结构层、阻挡层和热密封层。阻挡层位于结构层与热密封层之间。也可存在附加层, 该附加层优选位于结构层和阻挡层之间, 和 / 或位于阻挡层和热密封层之间。在其他实施方案中, 附加的一个或多个层可以位于结构层或热密封层的外部, 并且一般位于结构层的外部。

[0055] 可热收缩的多层膜的结构层包含共聚物, 该共聚物选自乙烯酸共聚物、乙烯酸离聚物、聚酯以及它们的共混物。

[0056] 适用于本发明的多层膜结构层的乙烯酸共聚物包含下列共聚单元: 乙烯共聚单元, $C_3-C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸 (优选丙烯酸或甲基丙烯酸) 共聚单元, 以及任选地至少一种附加共聚单体的共聚单元, 该附加共聚单体优选选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 其中烷基具有一至十 (优选地一至四) 个碳原子。因此, 乙烯酸共聚物可以为二聚物、三元共聚物或更高阶共聚物。某些尤为有用的三元共聚物为其中不饱和酸含量为约 2 至 30 重量% (按三元共聚物总重量计) 的那些三元共聚物。优选的更高阶共聚物包括共聚物的含量高达约 40 重量% 的附加共聚单体的共聚单元。

[0057] 乙烯酸共聚物可以通过乙烯与不饱和羧酸 (例如丙烯酸或甲基丙烯酸) 的共聚来制备。三元共聚物可以由乙烯、不饱和羧酸以及第三共聚单体 (例如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯) 来制备。可在美国专利 4,351,931、4,690,981 和 5,028,674 中找到合适的乙烯酸共聚物的制备方法的实例。

[0058] 离聚物为酸共聚物, 其中共聚物中的至少某些羧酸基团被中和形成对应的羧酸盐。离聚物可以由上述酸共聚物来制备, 其中因不饱和酸共聚作用而产生的羧酸基团至少部分地被碱金属离子、过渡金属离子、碱土金属离子或此类阳离子的组合所中和。美国专利 3,264,272 公开了制备适用于本发明组合物的离聚物的典型方法。

[0059] 适用于中和该酸共聚物的化合物包括离子化合物, 该离子化合物具有碱金属阳离子 (例如锂离子、钠离子或钾离子)、过渡金属阳离子 (例如锌离子) 或碱土金属阳离子 (例如镁离子或钙离子)、以及此类阳离子的混合物或组合。可用于中和乙烯酸共聚物的离子化合物包括碱金属的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氧化物、氢氧化物或醇盐。其他可用的离子化合物包括碱土金属的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、氧化物、氢氧化物或碱土金属的醇盐。也可以使用过渡金属的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氧化物、氢氧化物或醇盐。可用于中和酸性基团的化合物的量可以通过添加计算用于中和酸共聚物中目标量的酸部分的化学计量的化合物量来提供。

[0060] 可商购获得的合适的乙烯酸共聚物和离聚物包括 NUCREL 乙烯酸共聚物和 SURLYN 离聚物树脂, 两者均可得自 E. I. duPont de Nemours and Company。

[0061] 可以用作结构层组分的聚酯包括通过适于形成薄膜的二醇和二酸 (或它们的衍生物) 的缩聚而制得的聚合物。值得注意的是包含作为二酸单体的芳族二羧酸的聚酯。实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸环己二甲酯和聚 (2,6-萘二甲酸乙二醇酯)。这些聚酯可以为包含另一种醇和 / 或另一种二甲酸的共聚单元的共聚物。一部分二甲酸共聚单元可以为例如同苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、以及包含作为取代基的磺酸金属盐的间苯二甲酸 (例如间苯

二甲酸-5-磺酸钠)。二醇可包括例如二甘醇、新戊二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、聚亚烷基二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇(丙撑二醇)、以及1,4-丁二醇。少量的诸如季戊四醇、三羟甲基丙烷、偏苯三酸、均苯三甲酸或硼酸的链支化剂也可以用作共聚单体。两种或更多种聚酯的混合物可包括本发明薄膜的结构层。本文中所用术语“聚酯”一般指上述任何或所有聚合物。聚酯共混物优选地为以聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯或聚对苯二甲酸丁二醇酯为主要组分的共混物。尤其优选的聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0062] 结构层还可包含常规添加剂,这些添加剂的用量为不会降低本发明的多层膜在初次暴露于加热到85℃的温度下至少一分钟后从原始取向的尺寸收缩25%或更多的能力的量。用于聚合材料的常规添加剂的实例包括增塑剂、冲击改性剂、稳定剂(包括粘度稳定剂和水解稳定剂)、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、染料、颜料或其他着色剂、无机填充剂、防火剂、润滑剂、诸如玻璃纤维和薄片的增强剂、起泡剂或发泡剂、加工助剂、防结块剂、隔离剂、以及它们的混合物。当用作结构层的组分时,任选地添加剂可以各种量存在,例如一般最多占结构层组合物的总重量的约20重量%。

[0063] 本发明定向多层膜还包括热密封层。该层包含选自以下聚合物:乙烯乙酸乙烯酯共聚物、乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物、聚乙烯以及它们的混合物。该聚合物或聚合物的混合物(即密封剂)为在明显低于外层(外层是指在密封过程中与密封装置接触的层)熔融温度的温度下可以自身粘合(密封)的组合物,以使得外层的外观不受密封过程影响并且聚合物不会粘着到密封装置(例如密封棒的夹具)上。在本发明的多层结构中,外层可以为上述结构层的一种或不同的组合物的层。热密封层一般为接触包装内容物的层,该包装包含本发明的定向多层膜。热密封层的组合物优选为对内容物的味道或颜色影响最小,不受产品影响,并且能够耐受诸如存在液滴、油脂、灰尘等的密封条件。

[0064] 热密封层可包含乙烯乙酸乙烯酯共聚物,即含有乙烯和乙酸乙烯酯单体的共聚物。乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物包括EVA二聚物、EVA三元共聚物以及更高阶的共聚物。术语“EVA二聚物”表示仅由乙烯和乙酸乙烯酯共聚单元组成的共聚物。术语“EVA三元共聚物”表示通过乙烯、乙酸乙烯酯以及附加的共聚单体共聚制备的共聚物。乙酸乙烯酯共聚物的优选实例为其中共聚乙酸乙烯酯单元的重量百分比为EVA共聚物的约5至约35重量%的那些实例。更优选的是具有约8至约20重量%的共聚乙酸乙烯酯单元的共聚物。EVA共聚物包括以商品名ELVAX得自E. I. duPont de Nemours and Company的那些共聚物。

[0065] 就本发明的目的而言,术语EVA具有其通常的含义并且不包括部分水解的EVA共聚物。也就是说,EVA聚合物包含少于0.5重量%的羟基。

[0066] 两种或更多种不同EVA共聚物的混合物可以用于代替单个共聚物,但是共聚单体含量的平均值要在上述范围之内。当使用两种或更多种适当选择的EVA共聚物时,可以得到特别有用的性质。

[0067] 其他适用于热密封层的聚合物包括乙烯丙烯酸烷基酯共聚物或乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物。即,共聚物包含乙烯和丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚单元。此类共聚物优选为其中烷基包含一至六个碳原子的那些共聚物。更优选地,丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚单体的烷基具有一至四个碳原子。最优选的丙烯酸酯单体为丙烯酸

甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丁酯以及丙烯酸正丁酯。

[0068] 乙烯丙烯酸烷基酯或乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物中的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚单体的共聚单元的重量百分比可以在仅占共聚物的很小比例到高达 40 重量%、或甚至更高的广泛范围内变化。丙烯酸烷基酯共聚单体的共聚单元的重量百分比优选为约 5 至约 35 重量%，更优选为约 8 至约 20 重量%（按乙烯丙烯酸烷基酯共聚物的重量计）。同样地，甲基丙烯酸烷基酯共聚单体的共聚单元的重量百分比优选为约 5 至约 35 重量%，更优选为约 8 至约 20 重量%（按乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物的重量计）。

[0069] 乙烯丙烯酸烷基酯共聚物包括以商品名 ELVALOY AC 得自 E. I. duPont de Nemours and Company 的那些共聚物。

[0070] 两种或更多种不同的乙烯丙烯酸烷基酯或乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物的混合物可以用于代替单个共聚物，但是共聚单体含量的平均值要在上述范围之内。当两种或更多种适当选择的乙烯丙烯酸烷基酯或乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物用作本发明薄膜中热密封层的组分时，可以得到特别有用的性质。

[0071] 适于用作热密封层组分的聚乙烯包括聚乙烯和乙烯与 α -烯烃的共聚物，例如线性低密度聚乙烯，以及在茂金属催化剂、单中心催化剂和限定几何形状的催化剂（下文中称为茂金属聚乙烯、或 MPE）存在的情况下制备的乙烯与 α -烯烃单体的均聚物或共聚物。

[0072] 合适的乙烯共聚物可以通过多种方法来制备。此类方法的实例包括但不限于熟知的 Ziegler-Natta 催化剂聚合反应（参见例如美国专利 4,076,698 和美国专利 3,645,992）、茂金属催化的聚合反应、VERSIPOL 单中心催化剂聚合反应以及自由基聚合反应。如本文所用，术语茂金属催化的聚合反应包括涉及使用茂金属催化剂的聚合方法，以及涉及使用限定几何形状的催化剂和单中心催化剂的那些方法。聚合反应可按液相法、气相法等方法进行。

[0073] 在不受任何具体理论束缚的情况下，MPE 是值得注意的，因为其结构基本上为线性的并且分子量分布狭窄。茂金属工艺能够制备具有高柔韧性和低结晶度的较低密度的聚乙烯。例如，美国专利 5,272,236、5,278,272、5,507,475、5,264,405 和 5,240,894 描述了茂金属工艺。

[0074] 线性聚乙烯可以掺入诸如丁烯、己烯或辛烯的 α -烯烃共聚单体的共聚单元。例如，用作聚烯烃组分的共聚物可包含大部分或高重量百分比的乙烯共聚单元，以及小部分或低重量百分比的至少一种其他 α -烯烃的共聚单元。合适的 α -烯烃可以选自具有至少三个碳原子（优选地为 3 至 20 个碳原子）的 α -烯烃。这些共聚单体作为共聚单元存在，其含量最高为约共聚物的 20 重量%。优选的 α -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四烯、以及 1-十八烯。可以通过乙烯与两种或更多种优选地包括丙烯、1-丁烯、1-辛烯和 4-甲基-1-戊烯的 α -烯烃共聚得到共聚物。

[0075] 在某些情况下，聚合物的共混物，特别是乙烯共聚物的共混物，可用作热密封层的组分。与结构层相同，热密封层还可包含如本文所述的常规添加剂，这些添加剂的用量为不会降低层压薄膜在初次暴露于 85°C 的温度下至少一分钟后收缩 25% 或更多的能力的量。

[0076] 此外，本发明的层压收缩薄膜包括气体阻挡层。如本文所用，术语“气体阻挡层”指薄膜层，该薄膜层在相对湿度为 50%、温度为 73(23°C) 以及一个大气压下每平方米薄膜每 24 小时允许低于 1000cc 的气体（例如氧气）穿过。其他聚合物可以作为附加组分存在于

阻挡层中,前提条件是这些聚合物不会将阻挡层的渗透性提高至上述限定的范围之上。本发明的多层层压的可热收缩膜的气体阻挡层包含乙烯乙烯醇聚合物(EVOH)以及它们的混合物。

[0077] EVOH聚合物的乙烯含量一般介于约15摩尔%至约60摩尔%之间,更优选地介于20摩尔%至约50摩尔%之间。可商购得到的EVOH的密度范围一般介于约 $1.12\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,该聚合物具有介于约 142°C 和 191°C 之间的熔融温度。EVOH聚合物可以由熟知的方法制备或者可以通过商业途径得到。EVOH共聚物可以通过皂化或水解乙酸乙烯酯共聚物来制备。因此,EVOH也可以称为水解的乙酸乙烯酯(HEVA)共聚物。水解度优选为约50至100摩尔%,更优选为约85至100摩尔%。此外,可用于本发明层压体中的EVOH组分的重均分子量 M_w 通过聚合度和重复单元的分子量来计算,其可以介于约5,000道尔顿至约300,000道尔顿的范围内,最优选约60,000道尔顿。

[0078] 合适的EVOH聚合物可以商品名EVAL得自美国Eval公司或日本Kuraray公司。EVOH还可以商品名SOARNOL得自Noltex L.L.C. 此类EVOH树脂的实例包括EVAL F101、EVAL E105、EVAL J102、以及SOARNOLDT2903、SOARNOL DC3203以及SOARNOL ET3803。优选地,用于本发明的EVOH可在约 3×3 至约 10×10 拉伸之间进行定向,而不因EVOH层中的针孔、颈缩或断裂影响阻挡性质。

[0079] 尤其值得注意的是得自美国Eval公司或日本Kuraray公司的以商品名EVAL SP出售的EVOH树脂可以用作本发明层压收缩薄膜中的组分。EVAL SP为一类显示出增强的塑性的EVOH,这类EVOH适用于包括收缩薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)型防渗性瓶、以及深拉伸杯盘的包装应用。此类EVOH树脂的实例包括EVAL SP521、EVAL SP292以及EVAL SP482。相比常规的EVAL树脂,EVAL SP等级的EVOH更加易于定向。这些EVOH聚合物为可用于本发明的定向的可热收缩多层膜组合物和收缩袋的优选级。在不受理论约束的情况下,据信EVAL SP EVOH树脂增强的可定向性源于其化学结构,尤其是EVOH聚合物链中头对头的邻接羟基的含量。所谓头对头的邻接羟基是指1,2-二醇结构单元。

[0080] 已经发现,在EVOH聚合物链中具有相对较高含量的1,2-二醇单元的EVOH聚合物尤其适用于本发明的定向的可热收缩多层膜组合物和收缩袋。所谓相对较高是指EVOH聚合物链中存在约2至约8摩尔%的1,2-二醇结构单元。优选地存在约2.8至约5.2摩尔%的1,2-二醇单元。

[0081] 此类聚合物可以通过将在乙烯和乙酸乙烯酯聚合过程中制备的乙酸乙烯酯的邻接聚合物单元的量增加至高于一般使用水平来制备。当此类聚合物水解形成EVOH时,导致头对头乙醇邻接物的量增加,即1,2-二醇结构的量增加。据报道,就聚乙烯醇而言,聚乙烯醇中1,2-二醇结构的存在可影响这些醇中获得的结晶度,进而影响拉伸强度。参见例如F. L. Marten与C. W. Zvanut,第2章,“Manufacture of Polyvinyl Acetate for Polyvinyl Alcohol”, Polyvinyl Alcohol Developments (C. A. Finch 编著), John Wiley, New York, 1992。

[0082] 与具有相同乙烯含量(按乙烯的摩尔%测量)的其它EVOH聚合物相比,较高可定向等级的EVOH一般具有更低的屈服强度、更低的拉伸强度、以及更低的应变硬化率。

[0083] 可以根据以下实验步骤通过利用质子核磁共振(NMR)进行结构分析来测定EVOH中存在的1,2-二醇单元含量。

[0084] 利用具有 5mm BB1z 探头（梯度为 z、型号为 SN228 的宽带反向探头）的 Bruker Avance[Advance ??]500MHz 光度计得到 ¹H 核磁共振谱。15mg 的样本为已溶解的 DMSO-d₆（氘代二甲基亚砷）。利用下列参数得到波谱：8.32 微秒的 90 度脉冲；30 秒的循环延迟；4.68 秒的采集时间；谱宽：8KHz；扫描次数：16。

[0085] 为了解析与邻接羟基相对应的共振，在 100℃ 下获得样本的核磁共振谱。3.3ppm 处的共振代表来自 -CH(OH)-(OH)CH- 头对头链段（1,2- 二醇）的次甲基质子。该波谱参考 2.49ppm 处的 DMSO-d₆ 峰值。3.3ppm 处的积分共振除以介于 3.1ppm 和 4.6ppm 之间的积分共振（乙烯羟基（“VOH”）共振），再乘以 100% 得到乙烯乙醇聚合物中 1,2- 二醇的摩尔 %。

[0086] EVOH 组合物可以任选地通过添加选自下列物质的附加聚合材料进行改性：聚酰胺（包括无定形聚酰胺）、离聚物和乙烯聚合物，以及它们的混合物。这些改性聚合物可以最多占 EVOH 组合物的 30 重量 %。

[0087] 适用的聚酰胺（例如尼龙）一般通过内酰胺或氨基酸（例如尼龙 6 或尼龙 11）的聚合反应，或通过二胺（例如环己烷二胺）与二元酸（例如丁二酸、己二酸或癸二酸）的缩合来制备。聚酰胺中还可包括其他共聚单体的聚合单元以形成三元共聚物或更高阶聚合物。聚酰胺可包括尼龙 6、尼龙 9、尼龙 10、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 6,6、尼龙 6,10、尼龙 6,12、尼龙 6I、尼龙 6T、尼龙 6,9、尼龙 12,12、它们的共聚物，以及无定形聚酰胺和半结晶聚酰胺的共混物。如本文所用，术语聚酰胺还包括聚酰胺纳米复合材料，例如可以商品名 AEGIS 聚酰胺从 Honeywell International Inc. 商购的聚酰胺或以商品名 IMPERM 聚酰胺（尼龙 MXD6）从 Mitsubishi Gas Chemical Company 商购的聚酰胺。

[0088] 优选的聚酰胺包括聚己内酰胺（尼龙 6）、聚己二酰己二胺（尼龙 6,6）、尼龙 11、尼龙 12、尼龙 12,12 以及诸如尼龙 6/6,6、尼龙 6,10、尼龙 6,12、尼龙 6,6/12、尼龙 6/6 和尼龙 6/6T 的二元共聚物和三元共聚物。更优选的聚酰胺为聚己内酰胺（尼龙 6）、聚己二酰己二胺（尼龙 6,6），并且最优选为尼龙 6。虽然这些聚酰胺为优选的聚酰胺，但是其他聚酰胺（例如无定形聚酰胺）也适用。无定形聚酰胺包括可以商品名 SELAR PA 得自 E. I. duPont de Nemours and Company 的无定形尼龙 6I、6T。其他无定形聚酰胺包括美国专利 5,053,259、5,344,679 以及 5,480,945 中描述的那些聚酰胺。其他可用聚酰胺包括美国专利 5,408,000、4,174,358、3,393,210、2,512,606、2,312,966 以及 2,241,322 中描述的那些聚酰胺。

[0089] 阻挡层的聚合物混合物还可包含聚合材料中所用的常规添加剂，包括描述用于本发明多层膜的结构层和热密封层的那些添加剂。

[0090] 本发明的可热收缩的薄膜可包括一种以上的上述层。即，该薄膜可包括附加的结构层、热密封层或气体阻挡层。此外，任何附加层可包含如本文所述的常规添加剂，这些添加剂的用量为不会降低层压薄膜在暴露于 85℃ 的温度下至少一分钟后收缩 25% 或更多的能力的量。每层中的添加剂可以相同或不同。

[0091] 在某些实施方案中，本发明的可热收缩的多层膜可包括至少一个粘合剂层，该粘合剂层位于其他任何层之间，例如结构层和热密封层之间或者气体阻挡层和热密封层之间。粘合剂层与结构层在组分上不同。所谓组分上不同是指组成热密封层和粘合剂层的组分的组分数量、组分比例或化学结构（例如具有相同单体的聚合物组分的单体配比）不同。

例如,美国专利 6,545,091、5,217,812、5,053,457、6,166,142、6,210,765 以及美国专利申请号 11/644976 中描述的粘合剂组合物可用于本发明。

[0092] 用于本发明多层膜中的优选粘合剂为多组分组合物,该多组分组合物包含 1) 官能化聚合物、2) 乙烯共聚物、以及 3) 增粘剂。这些粘合剂组合物尤其适于作为多层层压的收缩薄膜(尤其是那些要求高度收缩的多层层压的收缩薄膜)的粘合剂层或接合层。粘合剂组合物在层压薄膜的各层之间提供合适的粘附性,并且在双轴向取向的薄膜中提供改善的粘附性。

[0093] 作为优选的多组分粘合剂组合物的组分 1) 的官能化聚合物包含酸酐改性的聚合物以及包含乙烯和共聚单体的共聚单元的共聚物,所述共聚单体选自具有至少两个羧酸基的 C_4 - C_8 不饱和酸,以及此类酸的环酐、单酯和二酯。这些组分的混合物也是可用的。作为粘合剂的组分 2) 的乙烯共聚物包含至少一种乙烯共聚物,该乙烯共聚物与官能化聚合物(即组分 1) 聚合物组合物)在化学上不同。所谓化学上不同是指 a) 粘合剂第二组分的乙烯共聚物包含至少一种在官能化聚合物组分中未作为共聚单体存在的共聚单体,或 b) 粘合剂的官能化聚合物组分包含至少一种未存在于粘合剂第二组分的乙烯共聚物中的共聚单体,或 c) 作为粘合剂第二组分的乙烯共聚物并非以上定义的酸酐接枝的乙烯共聚物或官能化乙烯共聚物。因此,第一共聚物和第二共聚物在化学结构上不同,并且为不同的聚合物种类。

[0094] 适于作为优选的粘合剂组合物的官能化聚合物组分的酸酐改性的聚合物为酸酐接枝的均聚物或酸酐接枝的共聚物。这些酸酐改性的聚合物包括用 0.1 至 10 重量%的不饱和二羧酸酐接枝的聚合物。一般来讲,酸酐改性的聚合物为接枝的烯烃聚合物(例如接枝聚乙烯)、接枝的 EVA 共聚物、接枝的乙烯丙烯酸烷基酯共聚物、以及接枝的乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物。共同未决的美国专利申请 11/644976 公开了合适的酸酐改性的聚合物的具体实例。

[0095] 官能化聚合物还可以为包含乙烯和共聚单体的共聚单元的乙烯共聚物,该共聚单体选自 C_4 - C_8 不饱和酸酐、具有至少两个羧酸基的 C_4 - C_8 不饱和酸的单酯、具有至少两个羧酸基的 C_4 - C_8 不饱和酸的二酯,以及此类共聚物的混合物。乙烯共聚物可包含约 3 至约 25 重量%的共聚单体的共聚单元。该共聚物可以为二聚物或更高阶共聚物,例如三元共聚物或四元共聚物。该共聚物优选地为无规共聚物。乙烯共聚物的合适的共聚单体的实例包括诸如马来酸酐和衣康酸酐的不饱和酸酐;丁烯二酸(例如马来酸、富马酸、衣康酸以及柠康酸)的 C_1 - C_{20} 烷基单酯,包括马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、富马酸单丙酯、以及富马酸单 2-乙基己基酯;丁烯二酸的 C_1 - C_{20} 烷基二酯,例如马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、以及柠康酸二丁酯、马来酸二辛酯和富马酸二(2-乙基己基)酯。粘合剂组合物的这些官能化聚合物组分为通过高压自由基无规共聚反应法得到的乙烯共聚物,而非接枝的共聚物。该单体单元被掺入到聚合物主链或聚合物链上,并且未作为侧基大量掺入到之前形成的聚合物主链上。

[0096] 优选的粘合剂组合物的第二组分为至少一种在组成上与第一官能化聚合物组分不同的乙烯共聚物。用作粘合剂组合物第二组分的乙烯共聚物可为乙烯和 α -烯烃的共聚物,包括具有丙烯和其他 α -烯烃的共聚物。适于用作第二组分的乙烯共聚物包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯(VLDPE)、线性低密度聚乙烯、以及在茂金属催化

剂、单中心催化剂和限定几何形状的催化剂存在的情况下制备的乙烯与 α -烯烃单体的共聚物（下文中称为茂金属聚乙烯、或 MPE）。共同未决的美国专利申请 11/644976 中公开了合适的乙烯共聚物及其制备方法。用作粘合剂组合物第二组分的乙烯共聚物还可包含乙烯和极性共聚单体的共聚单元，该极性共聚单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯以及它们的混合物。所述烷基具有 1 至 10 个碳原子。可在乙烯共聚物中掺入其他共聚单体作为共聚单元。合适的共聚单体包括一氧化碳、甲基丙烯酸和丙烯酸。乙烯丙烯酸烷基酯一氧化碳三元共聚物为此类组合物的实例，包括乙烯丙烯酸正丁酯一氧化碳三元共聚物。

[0097] 第二组分的乙烯共聚物也可以为乙烯丙烯酸烷基酯或乙烯甲基丙烯酸烷基酯共聚物。丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯可以具有 1 至 10 个碳原子的烷基，例如甲基、乙基或丁基。共聚物中丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚单元的相对量可以在仅占共聚物的很小比例到高达 45 重量%（按共聚物重量计）的宽范围内变化。还可以使用乙烯丙烯酸烷基酯和 / 或甲基丙烯酸烷基酯共聚物的混合物。

[0098] 粘合剂组合物还可包含增粘剂。当薄膜被定向并且随后收缩时，增粘剂的存在有利于键合粘附。增粘剂可以为本领域通常所知的任何合适的增粘剂。例如，该增粘剂可包括美国专利 3,484,405 列出的类型。合适的增粘剂包括多种天然树脂、合成树脂以及松香材料。可以利用的增粘剂树脂一般为以有机化合物的混合物形式存在的液体、半固体到固体、复杂无定形材料，该有机化合物不具有固定熔点和结晶趋势。这些增粘剂树脂包括苯并呋喃-茛树脂，例如对-苯并呋喃-茛树脂、萘烯树脂，包括分子量为约 500 至约 5,000 的苯乙烯化萘烯树脂，丁二烯-苯乙烯树脂，分子量为约 500 至约 5,000 的聚丁二烯树脂，通过催化聚合提炼石油得到的馏分来制备并且分子量为约 500 至约 5,000 的烃类树脂，由异丁烯聚合反应得到的聚丁烯，氢化烃类树脂，松香材料，低分子量苯乙烯硬树脂或歧化季戊四醇酯，芳族增粘剂，包括源于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和 / 或乙烯基甲苯的热塑性烃类树脂以及它们的聚合物、共聚物和三元共聚物，萘烯，萘烯酚，改性萘烯，以及它们的组合。这些后面的材料可以进一步部分或全部氢化以制备脂环族增粘剂。TAPPI CA Report#55, Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1975 年，第 13 至 20 页中提供了本发明可以利用增粘剂的更加全面的清单，其中列举了超过 200 种可商购获得的增粘剂树脂。

[0099] 粘合剂组合物还包含诸如以上所述用于层压体阻挡层中的各种常用添加剂和填充剂。一些特别有用的添加剂包括抗氧化剂、防静电添加剂以及防雾添加剂。粘合剂组合物还可包含其他聚合材料。

[0100] 可热收缩的多层膜可包括附加层。一个或多个这些附加层可以设置于结构层、阻挡层或热密封层之间或外部。例如，附加层可以设置于阻挡层和热密封层之间。它们还可以设置于例如与结构层表面相邻并与之接触。同样地，至少一个附加层可设置在阻挡层和热密封层之间。例如，多层可收缩薄膜可包括直接或通过居间粘合剂层粘附于结构层外表面的一个或多个附加层。在一些结构中，结构层可与阻挡层相邻并与之接触。在其他实施方案中，热密封层将与阻挡层相邻并与之接触。附加的内层或外层的选 择取决于特定实施方案中所需的强度、密封性和美观性、以及制备成本和复杂性。

[0101] 本发明的任何层压体将包括本文所述的结构层、阻挡层和热密封层。在一些实施

方案中,本发明的多层收缩薄膜可具有三至九层,包括一个或多个粘合剂层或“接合”层。还设想了具有更多层的其他结构。

[0102] 本发明多层膜的代表性实例包括以下描述的那些实例。如果存在粘合剂层,则该层称为“接合层”。在多层膜结构中,符号“/”代表层间的边界。在这些结构中,设计用于包装的多层结构的外层到内层按从左到右的顺序列出。以下结构并非旨在详细列出本发明的结构,而是用于举例说明。本领域的技术人员应认识到,其他薄膜结构均被包括在本发明的范围之内。此类结构可包括一个或多个粘合剂层。粘合剂可以为任何粘合剂组合物,包括上述优选的粘合剂组合物。每个实施方案均具有取决于具体包装应用的特定优势。

[0103] 乙烯丙烯酸离聚物 /EVOH/ 聚乙烯;

[0104] 乙烯丙烯酸离聚物 /EVOH/ 乙烯乙酸乙烯酯;

[0105] 乙烯甲基丙烯酸离聚物 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯丙烯酸烷基酯;

[0106] 乙烯甲基丙烯酸离聚物 /EVOH/ 乙烯甲基丙烯酸烷基酯;

[0107] 乙烯甲基丙烯酸离聚物 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯乙酸乙烯酯

[0108] 聚酯 /EVOH/ 聚乙烯;

[0109] 聚酯 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯乙酸乙烯酯;

[0110] 聚酯 /EVOH/ 乙烯丙烯酸烷基酯;

[0111] 聚酯 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯甲基丙烯酸烷基酯;

[0112] 乙烯丙烯酸 /EVOH/ 聚乙烯;

[0113] 乙烯丙烯酸 /EVOH/ 乙烯乙酸乙烯酯;

[0114] 乙烯甲基丙烯酸 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯丙烯酸烷基酯;

[0115] 乙烯甲基丙烯酸 /EVOH/ 乙烯甲基丙烯酸烷基酯;

[0116] 乙烯丙烯酸离聚物 / 乙烯丙烯酸离聚物 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯乙酸乙烯酯;

[0117] 乙烯丙烯酸离聚物 / 乙烯丙烯酸 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯丙烯酸烷基酯;

[0118] 乙烯丙烯酸 / 乙烯丙烯酸离聚物 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯乙酸乙烯酯;

[0119] 乙烯甲基丙烯酸 / 乙烯甲基丙烯酸 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯丙烯酸烷基酯;

[0120] 聚酯 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯甲基丙烯酸烷基酯;

[0121] 乙烯丙烯酸离聚物 / 接合层 / 离聚物 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 聚乙烯;

[0122] 乙烯丙烯酸离聚物 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯乙酸乙烯酯;

[0123] 乙烯丙烯酸离聚物 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 聚乙烯;

[0124] 乙烯甲基丙烯酸 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 乙烯乙酸乙烯酯;以及

[0125] 乙烯丙烯酸 / 接合层 /EVOH/ 接合层 / 聚乙烯。

[0126] 对本发明可热收缩的多层膜进行定向以提供收缩性。所选薄膜定向温度可取决于多种因素,包括需要进行定向的薄膜层的组分类型和数量、薄膜组分的熔融指数、定向过程中施用于薄膜的拉力、薄膜生产线的速度和 / 或所需的拉伸程度。本发明不受任何实例的限制;然而可以在约 70°C 至约 125°C 的范围内实施许多常规定向方法。此范围内的任何单个温度均可用于对薄膜进行定向以便用于收缩应用,这取决于本文所列出的至少某些因素。多种优选的传统定向方法是在约 80°C 至约 100°C 的温度范围内实施的。

[0127] 层压体可以通过层压各个层来制备,优选地通过挤压涂布、共挤出或吹塑来制备。

虽然层压体的厚度为任意的并且取决于其应用,但是优选为约 10 至约 3000 μm ,具体地讲为例如约 20 至约 1000 μm 。

[0128] 该层压体可以任选地通过本领域已知的方法进行照射。这可以通过在定向之前、之中或之后进行照射来实现。例如,照射剂量可为约 1 毫拉德至约 10 毫拉德,或 2 至 5 毫拉德。拉伸性、耐热性以及机械强度可通过照射改善。

[0129] 多层膜可以按如下步骤通过共挤出制备:使各种组分的颗粒在合适的挤出机中熔融,并且利用转换技术将其转换为薄膜。就共挤出而言,使熔融聚合物穿过一个模具或成套模具以形成熔融聚合物层,将该熔融聚合物层加工为分层流,然后冷却以形成分层结构。薄膜还可通过共挤出并随后层压到一个或多个其他层上来制备。合适的转换技术包括吹塑薄膜共挤出、流延膜挤出、流延片材挤出、以及挤压涂布。优选的薄膜为通过吹塑薄膜挤出得到的吹塑薄膜。

[0130] 在立即骤冷或浇铸薄膜之后,还可对薄膜进一步定向。一般来讲,该方法包括下列步骤:共挤出熔融聚合物的多层流,使共挤出物骤冷,并且沿至少一个方向对骤冷的共挤出物进行定向。该薄膜可以单轴向取向,但是优选地通过沿该薄膜平面中两个互相垂直的方向拉伸进行双轴向取向,以得到符合要求的机械性能和物理性质的组合。

[0131] 单轴向或双轴向拉伸薄膜的定向和拉伸设备是本领域已知的,并且可以由本领域的技术人员进行调整以制备薄膜。此类设备和方法的实例包括例如美国专利 3,278,663、3,337,665、3,456,044、4,590,106、4,760,116、4,769,421、4,797,235 和 4,886,634 中公开的那些实例。

[0132] 一般利用拉幅机框法或双泡管法对多层膜以商业规模进行定向,这些方法在低于该多层膜中至少一种聚合物的熔点以下的温度进行。采用双泡管法工艺的机械制造商包括 Kuhne Anlagenbau、Macro Engineering&Technology 以及 Plamex Maschinenbau。

[0133] 在一个优选的实施方案中,通过双泡挤出法对多层膜进行定向,其中同步双轴向取向可通过以下方法实现:挤出初级多层膜管,随后将该初级多层膜管骤冷、再加热,然后通过内部气体压力使其膨胀以引起横向定向,并且通过不同速度的夹辊或输送辊进行拉伸,这些夹辊或输送辊的速度比率将引起纵向定向。更具体地讲,初级管从环形模具中熔融挤出。将该挤出的初级管迅速冷却以使得结晶程度最小,然后使该初级管塌陷。然后再将其加热至定向温度(例如用水浴)。通过膨胀在定向区域中形成次级管,从而沿横向使薄膜径向膨胀,并且将该管沿纵向提拉或拉伸,拉伸温度应使膨胀在两个方向(优选同步地)进行;管材膨胀伴随着拉伸点厚度急剧、突然地降低。然后可以通过咬送辊将管状薄膜再次压平。可以通过将管状薄膜沿其长度方向撕开来制备平膜,然后将平膜展开以形成可以压延和/或进一步加工的平片材。

[0134] 优选地,可以高于 50 米/分钟(m/min)并且最高达到 200m/min 的速度在制造机械上加工该薄膜。因此,该薄膜可以在高速机械上进行加工。

[0135] 通过以下过程还可以将管状薄膜加工成收缩袋:在整个管面上形成密封面(例如,通过热密封或射频熔接),并且将密封管切割成所需长度,从而形成一端封闭和一端开口的管材。可以将待包装的材料通过开口端插入该管,然后密封管的开口端,从而密封该材料以形成填充的收缩袋。在一些情况下,可通过自动化机械依次和/或同时进行收缩袋成形、填充以及密封操作。

[0136] 本发明的可热收缩的多层膜的特征在于在初次暴露于 85℃ 的温度时能够收缩至比原始尺寸小至少 25% 的尺寸。本发明的优选薄膜在暴露于 85℃ 时能够收缩至比原始尺寸小至少 30% 的尺寸。本发明薄膜的一些实例（尤其适于食品包装收缩薄膜应用的实例）包括下列结构的薄膜

[0137] 乙烯甲基丙烯酸离聚物 / 接合层 / EVOH / 接合层 / 乙烯乙酸乙烯酯

[0138] 乙烯甲基丙烯酸离聚物 / 接合层 / EVOH / 茂金属聚乙烯

[0139] 本发明的可热收缩的多层膜尤其适用于包装应用，并且可以用于包装例如牛肉初级分切肉、无骨猪大排骨、卤水猪肉和牛肉分切肉、烟熏奶酪、软干酪以及硬干酪。该薄膜可以形成收缩袋或其他制品，包括收缩盖、收缩套以及收缩包装膜。当该薄膜形成收缩袋时，收缩袋具有优异的收缩性，并且与 PVDC 袋具有相同的收缩范围。本发明的收缩袋在 95℃ 下可以达到比 PVDC 袋更高的收缩值。本发明袋子的收缩率通常高达 60%。经 32 周老化后收缩性稳定，说明其具有持续的高收缩值。相比那些包含尼龙的收缩袋的收缩值，这些收缩值极高。本发明的收缩袋在 95℃ 下通常具有 45% 至 62% 的收缩率，然而尼龙类收缩袋在相同条件下通常具有仅大约 20 至 30% 的收缩率范围。在某些情况下，本发明的组合物在 85℃ 下所具有的收缩值高于尼龙类袋子在 95℃ 的较高收缩温度下的收缩值。

[0140] 通过下列实施例公开的具体实施方案对本发明做进一步说明。

实施例

[0141] 材料

[0142] SURLYN1901：乙烯 / 甲基丙烯酸钠离聚物，熔融流动速率 1.3 克 / 10 分钟（190℃、2.16kg 负荷），熔点 95℃，凝固点 54℃，维卡软化点 70℃，得自 DuPont。

[0143] SURLYN1601：乙烯 / 甲基丙烯酸钠离聚物，熔融流动速率 1.3 克 / 10 分钟（190℃、2.16kg），熔点 98℃，凝固点 68℃，维卡软化点 74℃，得自 DuPont。

[0144] ELVAX3135X：乙烯乙酸乙烯酯二聚物（12 重量%的乙酸乙烯酯），熔融流动速率 0.35 克 / 10 分钟（190℃、2.16kg 负荷），密度 0.93g/cc，得自 DuPont。

[0145] EVAL SP292：乙烯乙烯醇共聚物，熔融流动速率 4.4 克 / 10 分钟（根据 ASTM D-1238 测定，210℃，2.16kg 重），熔点 191℃，得自美国 Eval 公司。

[0146] EVAL SP521：乙烯乙烯醇共聚物，熔融流动速率 4.0 克 / 10 分钟（根据 ASTM D-1238 测定，210℃，2.16kg 重），熔点 165℃，得自美国 Eval 公司。

[0147] BYNEL21E787 粘合剂树脂：乙烯丙烯酸甲酯马来酸酐接枝共聚物的粘合剂组合物，密度 0.930g/cc；熔融流动速率 1.6 克 / 10 分钟（190℃、2.16kg 负荷）；熔点 94℃，凝固点 76℃，维卡软化点 54℃，得自 DuPont。

[0148] 试验步骤

[0149] 氧气透过率 (OTR)：ASTM D3985。

[0150] 湿气透过率 (MVTR)：ASTM F1249。

[0151] 割线模量：ASTM D882。

[0152] 实施例 1 至 3 和比较实施例

[0153] 在双泡挤出线上使用本发明的可热收缩的定向五层膜形成收缩袋。这些收缩袋生产后未经照射。表 1 中总结了多层膜的结构，其中层按顺序由外（第一层）到内（最末层）

列出。用于结构中的 EVOH 聚合物中 1,2- 二醇单元的百分比通过如本文所述的核磁共振分析来测定,发现 EVAL SP292 具有 4.5 摩尔%的 1,2- 二醇单元,EVAL SP521 具有 3.1 摩尔%的 1,2- 二醇单元。

[0154] 表 1

[0155]

	结构	层组分	厚度 (微米)
实施例 1	结构层	SURLYN 1901	28
	接合层	BYNEL 21E787	3
	阻挡层	EVAL SP 292	3
	接合层	BYNEL 21E787	5
	热密封层	ELVAX 3135X	19
	总尺寸		57
实施例 2	结构层	SURLYN 1601	28
	接合层	BYNEL 21E787	3
	阻挡层	EVAL SP 521 和 EVAL SP 292 (?) 的 1:1 共混物	3
	接合层	BYNEL 21E787	5
	热密封层	ELVAX 3135X	20
	总尺寸		58
实施例 3	结构层	SURLYN 1601	30
	接合层	BYNEL 21E787	4
	阻挡层	EVAL SP 521	3
	接合层	BYNEL 21E787	3
	热密封层	ELVAX 3135X	17

[0156] 得到五种类型的可商购获得的含 PVDC 的收缩袋。这些比较样本命名为 PVDC-1、PVDC-2、PVDC-3、PVDC-4 和 PVDC-5。比较样本的微观分析和红外线分析提供了组分和结构信息,并示于表 2 中。就比较而言,得到三个可商购获得的含聚酰胺(尼龙)的多层收缩袋,并命名为 PA-1、PA-2 和 PA-3。这些收缩袋的微观分析和红外线分析提供了组分和结构信息,并示于表 2A 中。

[0157] 表 2

[0158]

结构	PVDC-1		PVDC-2		PVDC-3	
	层组分	厚度 (微米)	层组分	厚度 (微米)	层组分	厚度 (微米)
外层	EVA	25	EVA	15	EVA	14
	PVDC	10	PVDC	10	PVDC	6
内层	EVA	53	EVA	28	EVA	38
总尺寸		84		58		58

[0159]

结构	PVDC-4		PVDC-5	
	层组分	厚度 (微米)	层组分	厚度 (微米)
外层	EVA	11	EVA	21
	PVDC	6	PVDC	4
	EVA	32	EVA	25
内层	PE	6	PE	8
总尺寸		55		58

[0160] 表 2A

[0161]

结构	PA-1		PA-2		PA-3	
	层组分	厚度 (微米)	层组分	厚度 (微米)	层组分	厚度 (微米)
外层	PE	10	EVA	15	EVA	12
	接合层	8	接合层	5	接合层	4
	尼龙	25	尼龙	13	尼龙	28
	接合层	5	接合层	8	接合层	4
内层	锌离聚物	18	EVA	25	EVA	10
总尺寸		66		66		58

[0162] 表 3 和表 4 总结了实施例 1 至 3 和比较样本 PVDC-1 至 PVDC-5 以及 PA-1 至 PA-3 的袋子的性质。

[0163] 表 3 总结了收缩性质的比较, 以及与 PVDC 样本和 PA 样本比较的实施例 1 至 3 的弹性模量。收缩性质通过下列步骤测定: 将薄膜纵向 (MD) 与横向 (TD) 标记的 101mm×101mm 的方形薄膜置于维持在 85℃或 95℃的水浴中 2 分钟, 然后测量新的尺寸。收缩百分率为根据公式 $[(L_1 - L_0) / L_0] \times 100$ 计算所得的绝对值, 其中 L_1 为收缩后纵向或横向的尺寸, L_0 为原始薄膜的纵向或横向的尺寸。表 3 中, “NA”代表“不适用”。虽然 PVDC 样本和 PA 样本的老化时间未知, 但是获得样本、送至试验实验室、以及分析的日期之间所需的时间通常大于 4 周。因此, 这些样本在收缩后的老化时间至少为四周。

[0164] 表 3

[0165]

	%收缩率						
	老化时间	85℃下		95℃下		割线模量, MPa	
收缩袋编号	(周)	纵向	横向	纵向	横向	纵向	横向
实施例 1	2	34 ± 3	50 ± 5	57 ± 3	45 ± 9	212 ± 15	207 ± 21
	4	38 ± 5	48 ± 2	58 ± 3	50 ± 9		
	10	40 ± 2	49 ± 2	NA	NA		
	32	43 ± 4	48 ± 6	59 ± 5	55 ± 1		
实施例 2	2	38 ± 2	47 ± 1	57 ± 1	50 ± 4	268 ± 20	211 ± 34
	4	41 ± 1	42 ± 3	56 ± 2	52 ± 2		
	10	42 ± 1	43 ± 3	NA	NA		
	32	46 ± 3	51 ± 4	62 ± 2	55 ± 1		
实施例 3	2	34 ± 9	37 ± 11	58 ± 4	52 ± 6	228 ± 14	206 ± 20
	4	46 ± 3	41 ± 2	60 ± 2	51 ± 6		
	10	41 ± 1	40 ± 3	NA	NA		
	32	46 ± 3	50 ± 5	59 ± 4	58 ± 4		
PVDC-1	> 4	36 ± 0	45 ± 1	49 ± 1	53 ± 1	275 ± 27	301 ± 13
PVDC-2	> 4	32 ± 4	37 ± 3	50 ± 1	53 ± 3	301 ± 74	347 ± 28
PVDC-3	> 4	38 ± 1	39 ± 1	57 ± 2	53 ± 1	248 ± 16	257 ± 17
PVDC-4	> 4	26 ± 1	45 ± 1	49 ± 2	63 ± 4	147 ± 2	137 ± 6
PVDC-5	> 4	20 ± 1	34 ± 1	36 ± 3	49 ± 3	254 ± 49	265 ± 40
PA-1	> 4	21 ± 0	18 ± 1	25 ± 2	21 ± 4	514 ± 97	NA
PA-2	> 4	26 ± 2	30 ± 1	26 ± 3	30 ± 6	243 ± 6	223 ± 7
PA-3	> 4	25 ± 1	26 ± 4	31 ± NA	31 ± 1	758 ± 110	731 ± 55

[0166] 本发明实施例的割线模量的范围介于 207 至 268 兆帕 (MPa) 之间, 并且落入在 137 至 301MPa 的 PVDC 比较样本的割线模量的范围内。PA 比较样本极硬, 范围介于 223 至 758MPa 之间。

[0167] 表 4 总结了实施例 1 至 3 与 PVDC 比较样本的阻挡性能的对比。

[0168] 表 4

[0169]

实施例	阻挡性能			
	OTR cc/m ² -天-大气压 O ₂		CO ₂ TR cc/m ² -天-大气压 CO ₂	WVTR g/m ² -天
	23℃, 50% RH	23℃, 80% RH	23℃, 50% RH	23℃, 50% RH
1	28	33	159	20
2	10	26	90	17
3	10	16	58	20
PVDC-1	15	ND	ND	ND
PVDC-2	25	ND	ND	ND
PVDC-4	13	ND	ND	6
PVDC-5	8	ND	ND	6
PA-1	15	ND	ND	ND
PA-3	15	BD	23	23

[0170] 其中, ND 指未测定, RH 为相对湿度。

[0171] 表 5 总结了实施例 1 至 3 的热粘性强度和热密封强度。热密封强度在 12ASL 型 Sentinel 热封机上测定, 该热封机具有 1/8 英寸的密封棒以便在 60 磅 / 平方英寸时具有 0.5 秒的滞留时间。对每个温度的三个热密封条的平均值进行了记录。热粘性试验在 SL-10 型 Lako Vool 热粘机上进行, 该热粘机在 40 磅 / 平方英寸具有 0.5 秒的滞留时间, 并且在密封条拉伸之前具有 0.2 秒的延迟。对每个温度的 5 个样本的平均值进行了记录。

[0172] 表 5

[0173]

密封温度	峰值热密封, gm/25mm					
℃	实施例 1		实施例 2		实施例 3	
	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差	平均值	标准偏差
90	0		0		1307	649
100	1648	602	3477	314	4728	391
110	4038	147	4189	119	4880	47
120	4984	442	4716	1138	4768	515
130	4995	717	5902	350	5299	609
140	5008	6	5837	461	5271	237
	热粘性, N/25mm					
80	1.1	0.18	1.0	0.10	0.9	0.22
90	1.4	0.17	1.6	0.04	0.9	0.08
100	3.4	0.14	3.7	0.10	2.3	0.27
110	2.2	0.17	2.1	0.15	1.6	0.27
130			1.1	0.15	0.9	0.03