



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119546462 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 28

(21) 申请号 202380053190.0

(22) 申请日 2023.06.09

(30) 优先权数据

2022-125629 2022.08.05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.01.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/021558 2023.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/029200 JA 2024.02.08

(71) 申请人 日本他喜龙希爱株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区梅田3丁目1
番3号

(72) 发明人 屈原一芳 森惠一 大岛滉主

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

专利代理师 金杨 姚开丽

(51) Int.Cl.

B32B 27/28 (2006.01)

B29C 55/02 (2006.01)

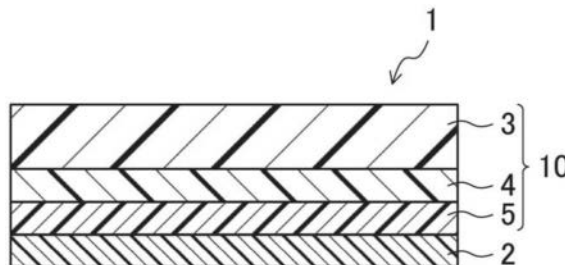
权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

拉伸膜及其制造方法

(57) 摘要

拉伸膜(10)至少包括基材层(3)和阻隔层(5),基材层(3)以密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯为主要成分,阻隔层(5)以乙烯-乙烯醇共聚物为主要成分,水蒸气透过率为 $3.5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,在膜的拉伸方向上,100°C下加热10分钟的情况下的热收缩率为5%以下。



1. 一种拉伸膜,其至少包括第一基材层和阻隔层,其特征在于:
所述第一基材层以密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯为主要成分,
所述阻隔层以乙烯-乙烯醇共聚物为主要成分,
水蒸气透过率为 $3.5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,
在膜的拉伸方向上,100°C下加热10分钟的情况下的热收缩率为5%以下。
2. 根据权利要求1所述的拉伸膜,其特征在于:
在所述第一基材层与所述阻隔层之间设置有第一粘结剂层。
3. 根据权利要求2所述的拉伸膜,其特征在于:
所述拉伸膜还包括第二基材层,
所述第二基材层以密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯为主要成分,
在所述阻隔层与所述第二基材层之间设置有第二粘结剂层。
4. 一种拉伸膜的制造方法,其特征在于:
所述拉伸膜的制造方法至少包括准备原膜的工序以及对所述原膜进行拉伸处理的工序,所述原膜至少包括以密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯为主要成分的基材层和以乙烯-乙烯醇共聚物为主要成分的阻隔层,
所述拉伸处理的拉伸温度为80°C以上且低于130°C,拉伸倍率为5倍以上且10倍以下。

拉伸膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于包装膜等的拉伸膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 到目前为止,作为用于包装袋等的包装膜,例如采用的是将由树脂材料形成的基材膜和由与形成基材膜的树脂材料不同的材料形成的密封膜层叠而制成的层叠体。

[0003] 这里,对塑料整体提出了减轻环境负荷的要求,包装膜也被要求具有回收再利用性,但是,在是层叠由上述不同种类的材料形成的膜而制成的层叠体的情况下,由于材料的分离困难,因而存在难以进行回收再利用的问题。

[0004] 于是,近年来,使包装膜实现单一原材料化的单一材质化趋势日益增强。作为用于已被单一材质化的包装膜的树脂,例如能够列举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯等。其中,聚乙烯是现有包装膜中使用率最高,特别是被要求实现单一材质化的原材料。但是,聚乙烯单体的话,气体阻隔性(氧气阻隔性)差,而不能设置现有层叠膜那样的保质期,另外,在内装物为洗涤剂或香波等化妆品的情况下还会发生气味泄漏,这都是问题。

[0005] 因此,作为使其具有气体阻隔性的方法,例如已经出现了包括以聚乙烯类树脂为主要成分的基材层和以乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)为主要成分的阻隔层的拉伸膜。而且,还有以下记载:通过上述结构,便能够与现有层叠膜一样,利用T型模头法(挤出成型法的一种)、吹胀成型等方法形成以乙烯-乙烯醇共聚物为主要成分的阻隔层,因此不增加制造设备、制造工序,便能够制造出具有氧气阻隔性的拉伸膜。另外,也有以下记载:通过用聚乙烯形成其他层(基材层、密封膜层),降低乙烯-乙烯醇共聚物的含有率,从而能够将层叠体整体看成是聚乙烯的单一原材料,能够提高回收再利用性(例如参照专利文献1)。

[0006] 专利文献1:日本公开专利公报特开2021-154656号公报

发明内容

[0007] —发明要解决的技术问题—

[0008] 这里,乙烯-乙烯醇共聚物虽然具有氧气阻隔性,却不具有水蒸气阻隔性。另外,还已知:乙烯-乙烯醇共聚物的氧气阻隔性在高湿度环境下会降低。就上述专利文献1中记载的拉伸膜而言,作为形成基材层的树脂公开的是具有 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的密度的聚乙烯,但该基材层存在水蒸气阻隔性不充分的问题。另外,还存在以下问题:100℃下的热收缩率变大,在制袋时进行的热封过程中,基材层收缩,产生皱纹,出现外观不良。其结果是,难以同时实现水蒸气阻隔性和耐热性。

[0009] 因此,本发明正是为解决上述问题而完成的,其目的在于:提供一种具有优异的水蒸气阻隔性和优异的耐热性且氧气阻隔性也优异的拉伸膜。

[0010] —用以解决技术问题的技术方案—

[0011] 为了实现上述目的,本发明的拉伸膜至少包括第一基材层和阻隔层,其特征在于:第一基材层以密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯为主要成分,阻隔层以乙烯-乙烯醇共聚物

为主要成分,水蒸气透过率为 $3.5\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,在膜的拉伸方向上,100℃下加热10分钟的情况下的热收缩率为5%以下。

[0012] 另外,本发明的拉伸膜的制造方法,其特征在于:至少包括准备原膜的工序以及对原膜进行拉伸处理的工序,所述原膜至少包括以密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的聚乙烯为主要成分的基材层和以乙烯-乙烯醇共聚物为主要成分的阻隔层,拉伸处理的拉伸温度为80℃以上且低于130℃,拉伸倍率为5倍以上且10倍以下。

[0013] —发明的效果—

[0014] 根据本发明,能够提供一种具有优异的水蒸气阻隔性和优异的耐热性且氧气阻隔性也优异的拉伸膜。

附图说明

[0015] 图1是用于说明使用本发明的第一实施方式所涉及的拉伸膜制成的层叠体的剖视图;

[0016] 图2是用于说明使用本发明的第一实施方式所涉及的拉伸膜制成的层叠体的俯视图;

[0017] 图3是用于说明使用本发明的第二实施方式所涉及的拉伸膜制成的层叠体的剖视图;

[0018] 图4是用于说明使用本发明的第二实施方式所涉及的拉伸膜制成的层叠体的俯视图。

具体实施方式

[0019] 下面,具体说明本发明的拉伸膜。需要说明的是,本发明并不限于以下实施方式,在不改变本发明的主旨的范围内能够进行适当的变更并加以应用。

[0020] (第一实施方式)

[0021] 图1是用于说明使用本发明的第一实施方式所涉及的拉伸膜制成的层叠体的剖视图。

[0022] 层叠体1包括拉伸膜10和密封膜2。该拉伸膜10由基材层3和阻隔层5构成。该基材层3以聚乙烯为主要成分;该阻隔层5以乙烯-乙烯醇共聚物为主要成分并隔着粘结剂层4层叠在基材层3上。该密封膜2层叠在拉伸膜10的阻隔层5上。

[0023] <密封膜>

[0024] 从单一材质化的观点出发,密封膜2的成分优选为聚乙烯类树脂。更具体而言,能够列举出高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和线性低密度聚乙烯(LLDPE)等。

[0025] 需要说明的是,从提高热封性的观点出发,为了形成密封膜2与基材层3的熔点差,作为密封膜2的聚乙烯类树脂,优选熔点比基材层3低的低密度聚乙烯(LDPE)或线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0026] 另外,聚乙烯在密封膜2中的含量优选为70%以上,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上,最优选为100%。

[0027] 另外,密封膜2的厚度优选为 $20\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$,更优选为 $30\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。

[0028] 另外,在不破坏密封膜2的特性的范围内,密封膜2中可以含有上述聚乙烯类树脂以外的其他成分。

[0029] 作为其他成分,能够列举出:烯炔类树脂、酰胺类抗粘连剂(硬脂酸酰胺等)、增塑剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、耐候稳定剂、抗静电剂、着色剂、防雾剂、金属皂、蜡、防霉剂、抗菌剂、成核剂、阻燃剂、润滑剂等。

[0030] <基材层(第一基材层)>

[0031] 基材层3是对拉伸膜10赋予水蒸气阻隔性的层,以高密度聚乙烯(HDPE)为主要成分而形成,在本发明中,高密度聚乙烯的密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。在密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的情况下,由于聚乙烯的结晶度提高,因此能够提高水蒸气阻隔性。

[0032] 需要说明的是,从进一步提高水蒸气阻隔性的观点出发,高密度聚乙烯的密度优选为超过 $0.955\text{g}/\text{cm}^3$,更优选为 $0.962\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0033] 另外,高密度聚乙烯的熔体质量流动速率(MFR)优选为 $0.01\sim 3.00\text{g}/10\text{min}$,更优选为 $0.02\sim 2.50\text{g}/10\text{min}$,进一步优选为 $0.1\sim 2.00\text{g}/10\text{min}$ 。理由如下:在熔体质量流动速率(MFR)为 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 以上的情况下,用具有通用性的挤出机即能够成型,无需使用特殊设备;在熔体质量流动速率(MFR)为 $3.00\text{g}/10\text{min}$ 以下的情况下,能够使其具有充分的膜强度。

[0034] 需要说明的是,通过按照日本工业标准JIS K7210:1999的规定进行测量即能够得到上述熔体质量流动速率。

[0035] 另外,从得到优异的水蒸气阻隔性的观点出发,高密度聚乙烯相对于基材层3整体的含量,优选在基材层100质量%中为90质量%以上,更优选在基材层100质量%中为95质量%以上。

[0036] 如上所述,由于通过使用密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的高密度聚乙烯作为形成基材层3的树脂,拉伸膜10的水蒸气透过率便达到 $3.5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下,因而能够提供水蒸气阻隔性优异的拉伸膜10。

[0037] 需要说明的是,从提高水蒸气阻隔性的观点出发,拉伸膜10的水蒸气透过率优选为 $3.0\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下,更优选为 $2.5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下。

[0038] 另外,这里所说的“水蒸气透过率”是指使用水蒸气透过率测试仪,按照日本工业标准JIS K 7129-1,在温度 40°C 及湿度90%的氛围下测得的值。

[0039] 另外,在不破坏膜的拉伸性的范围内,基材层3中可以含有上述高密度聚乙烯以外的其他成分。

[0040] 作为其他成分,能够列举出:烯炔类树脂、酰胺类抗粘连剂(硬脂酸酰胺等)、增塑剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、耐候稳定剂、抗静电剂、着色剂、防雾剂、金属皂、蜡、防霉剂、抗菌剂、成核剂、阻燃剂、润滑剂等。

[0041] <阻隔层>

[0042] 阻隔层5是对拉伸膜10赋予氧气阻隔性的层,以乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)为主要成分而形成。

[0043] 另外,用于阻隔层5的乙烯-乙烯醇共聚物并无特别限定,乙烯-乙烯醇共聚物中的乙烯含量(乙烯单元的含量),优选相对于构成乙烯-乙烯醇共聚物的所有单体单元的合计量(100mol%)为 $30\sim 40\text{mol}\%$,更优选为 $32\sim 38\text{mol}\%$ 。其理由如下:在乙烯含量少于

30mol %的情况下,存在阻隔膜的加工性降低的情况;在乙烯含量多于40mol %的情况下,则存在氧气阻隔性变得不充分的情况。

[0044] 另外,从得到优异的氧气阻隔性的观点出发,乙烯-乙醇共聚物相对于阻隔层5整体的含量优选在阻隔层100质量%中为90质量%以上,更优选在阻隔层100质量%中为95质量%以上。

[0045] 如上所述,由于通过使用乙烯-乙醇共聚物作为形成阻隔层5的树脂,拉伸膜10的氧气透过率便达到 $10\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,因而能够提供氧气阻隔性优异的拉伸膜10。

[0046] 需要说明的是,从提高氧气阻隔性的观点出发,拉伸膜10的氧气透过率优选为 $5.0\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,更优选为 $3.0\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下,进一步优选为 $1.5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下。

[0047] 另外,这里所说的“氧气透过率”是指使用氧气透过率测试仪,按照日本工业标准 JIS K 7126-1,在温度 23°C 及湿度0%的氛围下测得的值。

[0048] 另外,与上述基材层3一样,在不破坏膜的拉伸性的范围内,阻隔层5中可以含有乙烯-乙醇共聚物以外的其他成分(例如上述基材层3中的其他成分)。

[0049] <粘结剂层(第一粘结剂层)>

[0050] 粘结剂层4是用于粘结基材层3和阻隔层5的层,粘结剂层4例如是以改性聚烯烃等相对于基材层3和阻隔层5而言粘结性优异的材料为主要成分而形成的。

[0051] 作为该改性聚烯烃,例如能够列举出改性聚乙烯及改性聚丙烯等。更具体而言,能够列举出酸改性聚乙烯和酸改性聚丙烯。需要说明的是,从单一材质化的观点出发,优选为改性聚乙烯。

[0052] <层叠体的制造方法>

[0053] 接着,对使用本实施方式的拉伸膜制成的层叠体的制造方法进行详细的说明。

[0054] 首先,准备用于基材层、阻隔层以及粘结剂层的树脂组合物。

[0055] 接着,使用包括T型模头的挤出机,在规定的温度下将各层各自的树脂组合物共挤出,得到具有基材层3、设置在基材层3的表面上的粘结剂层4、和设置在粘结剂层4的表面上的阻隔层5的拉伸前的原膜。

[0056] 然后,通过对原膜进行单轴拉伸处理或双轴拉伸处理来制造图1~图2所示的拉伸膜10。该拉伸膜10的具体情况如下:基材层3、粘结剂层4和阻隔层5按该顺序层叠起来且粘结剂层4设置在基材层3和阻隔层5之间。需要说明的是,拉伸方法并无特别限定,例如能够列举出辊筒拉伸、压延拉伸等。

[0057] 另外,上述单轴拉伸处理是图2所示的、沿着膜的机械轴(长度)方向(以下称为“MD”)和沿着与MD正交的方向(以下称为“TD”)中的任意一个方向进行的拉伸处理。需要说明的是,也可以进行沿着MD、TD这两个方向进行拉伸处理的双轴拉伸处理。

[0058] 另外,单轴拉伸处理的拉伸温度为 80°C 以上且低于 130°C ,优选为 100°C 以上且 120°C 以下。其理由如下:在低于 80°C 的情况下,存在膜泛白点的情况;在拉伸温度为 130°C 以上的情况下,则存在膜熔融而断裂的情况。

[0059] 另外,单轴拉伸处理的拉伸倍率为5倍以上且10倍以下。其理由如下:在拉伸倍率小于5倍的情况下,会残留有未拉伸部,因而存在拉伸强度和透明度降低的情况;在拉伸倍率大于10倍的情况下,则存在膜断裂的情况。另外,从提高拉伸强度及透明度、防止膜断裂的观点出发,拉伸倍率优选为6倍以上且8倍以下。

[0060] 因此,利用上述拉伸处理制造出的拉伸膜10,由于雾度(HAZE)达到20%以下,因而能够得到优异的透明度。

[0061] 需要说明的是,从进一步提高透明度的观点出发,拉伸膜10的雾度优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为7%以下。

[0062] 另外,这里所说的“雾度”是指按照日本工业标准JIS K 7361测得的雾度的指标。

[0063] 另外,就本实施方式的拉伸膜10而言,在膜的拉伸方向上,100℃下加热10分钟的情况下的热收缩率为5%以下。如果热收缩率为5%以下,则热处理时的尺寸稳定性高,因而能够提供耐热性优异的拉伸膜。

[0064] 需要说明的是,如果基材层3的主要成分即高密度聚乙烯的密度变高,则高密度聚乙烯的熔点变高,因而能够抑制热收缩率上升。

[0065] 另外,从提高耐热性的观点出发,拉伸膜10的热收缩率优选为3%以下,更优选为1%以下。

[0066] 另外,上述“热收缩率”能够利用在后述实施例中记载的方法求出。

[0067] 另外,就本实施方式的拉伸膜10而言,沿着MD、TD中至少一个方向的拉伸断裂应力优选为100MPa以上。如果拉伸断裂应力为100MPa以上,则具有充分的强度,因此在进行之后的印刷、层叠等工序之际,能够提供输送时尺寸稳定且输送性优异的拉伸膜10。

[0068] 需要说明的是,从通过拉伸来提高透明度的观点出发,拉伸膜10的拉伸断裂应力优选为200MPa以上,更优选为240MPa以上。

[0069] 另外,上述“拉伸断裂应力”说的是按照日本工业标准JIS K 7127测得的应力。

[0070] 另外,拉伸处理前的原膜的厚度优选为50~400 μm ,更优选为80~300 μm 。如果原膜的厚度为50 μm 以上,则能够得到能承受拉伸时的应力的强度;如果原膜的厚度为400 μm 以下,则在拉伸后能够得到充分的透明度。

[0071] 另外,拉伸处理后的基材层的厚度优选为10~40 μm ,更优选为15~30 μm 。如果拉伸处理后的基材层3的厚度为10 μm 以上,则作为基材膜能够得到充分的强度和水蒸气阻隔性。另外,如果拉伸处理后的基材层的厚度为40 μm 以下,则能够得到充分的透明度。

[0072] 另外,拉伸处理后的阻隔层5的厚度优选为2~10 μm ,更优选为3~6 μm 。如果拉伸处理后的阻隔层5的厚度为2 μm 以上,则作为阻隔膜能够得到充分的强度和充分的氧气阻隔性;如果拉伸处理后的阻隔层5的厚度为10 μm 以下,则能够得到回收再利用性优异的膜。

[0073] 另外,拉伸处理后的粘结剂层4的厚度并无特别限定,优选为0.3~2 μm ,更优选为0.5~1 μm 。

[0074] 另外,从提高回收再利用性的观点出发,聚乙烯相对于拉伸膜10整体的含量优选在拉伸膜100质量%中为70质量%以上,更优选在拉伸膜100质量%中为75质量%以上。

[0075] 通过以上方法,在本实施方式中,能够得到具有优异的水蒸气阻隔性和优异的耐热性且氧气阻隔性也优异的拉伸膜10。

[0076] 接着,准备含有上述的高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)以及线性低密度聚乙烯(LLDPE)等聚乙烯类树脂的原料,使用包括T型模头的挤出机将上述原料熔融挤出而成型为膜状,来制作密封膜2。

[0077] 然后,例如通过用粘结剂将拉伸膜10的阻隔层5和密封膜2层叠起来,来制造图1所示的层叠体1。

[0078] 这里,根据由欧洲的经济共同体即软包装循环经济组织(CEFLEX: Circular Economy for Flexible Packaging)制定的指南,在聚乙烯在整个层叠体中所占的含量为90质量%以上并且使用乙烯-乙烯醇共聚物、粘结剂等的情况下,如果乙烯-乙烯醇共聚物、粘结剂等各自在整个层叠体中所占的含量少于5质量%,层叠体即被认定为已实现了单一材质化。因此,通过使拉伸膜10为上述结构,在已将密封膜2层叠在拉伸膜10上以后,能够提供被认定为已实现了单一材质化的层叠体1。

[0079] (第二实施方式)

[0080] 接下来,对本发明的第二实施方式进行说明。需要说明的是,对于与上述第一实施方式相同的构成部分标注相同的符号并省略其说明。

[0081] 图3是示出本发明的第二实施方式所涉及的拉伸膜的剖视图。如图3所示,本实施方式中的拉伸膜11的特征在于,除了包括上述第一实施方式中说明的基材层3和隔着粘结剂层4层叠在基材层3上的阻隔层5以外,还包括隔着粘结剂层6层叠在阻隔层5上的基材层7,基材层为两层。

[0082] 需要说明的是,如图3所示,层叠体20包括上述的拉伸膜11和层叠在拉伸膜11的基材层7上的密封膜2。

[0083] <基材层(第二基材层)>

[0084] 与基材层3一样,基材层7以高密度聚乙烯为主要成分而形成,高密度聚乙烯的密度为 $0.950\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。因此,聚乙烯的结晶度提高。故与基材层3一样,能够提高水蒸气阻隔性。

[0085] 需要说明的是,从进一步提高水蒸气阻隔性的观点出发,与基材层3一样,高密度聚乙烯的密度优选为超过 $0.955\text{g}/\text{cm}^3$,更优选为 $0.962\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $0.970\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

[0086] 另外,从能够用具有通用性的挤出机成型并且使其具有充分的膜强度的观点出发,与基材层3一样,高密度聚乙烯的熔体质量流动速率(MFR)优选为 $0.01\sim 3.00\text{g}/10\text{min}$,更优选为 $0.02\sim 2.50\text{g}/10\text{min}$,进一步优选为 $0.1\sim 2.00\text{g}/10\text{min}$ 。

[0087] 另外,与基材层3一样,从得到优异的水蒸气阻隔性的观点出发,高密度聚乙烯相对于基材层7整体的含量优选在基材层100质量%中为90质量%以上,更优选在基材层100质量%中为95质量%以上。

[0088] 需要说明的是,与上述拉伸膜10一样,拉伸膜11的水蒸气透过率为 $3.5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下,但从提高水蒸气阻隔性的观点出发,拉伸膜11的水蒸气透过率优选为 $3.0\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下,更优选为 $2.5\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 以下。

[0089] 另外,与基材层3一样,在不破坏膜的拉伸性的范围内,基材层7中可以含有高密度聚乙烯以外的上述其他成分。

[0090] <粘结剂层(第二粘结剂层)>

[0091] 粘结剂层6与上述粘结剂层4一样,能够使用以改性聚烯烃为主要成分的粘结剂层。

[0092] <层叠体的制造方法>

[0093] 接着,对使用本实施方式的拉伸膜制成的层叠体的制造方法进行详细的说明。

[0094] 本实施方式的层叠体20与上述第一实施方式的情况一样,按以下所述进行制造。

首先,准备用于基材层、阻隔层及粘结剂层的树脂组合物,接着,使用包括T型模头的挤出机,在规定的温度下将各层各自的树脂组合物共挤出,得到具有基材层3、设置在基材层3的表面上的粘结剂层4、设置在粘结剂层4的表面上的阻隔层5、设置在阻隔层5的表面上的粘结剂层6、和设置在粘结剂层6的表面上的基材层7的拉伸前的原膜。

[0095] 然后,通过对原膜进行单轴拉伸处理来制造图3~图4所示的拉伸膜11,该拉伸膜11的具体情况如下:基材层3、粘结剂层4、阻隔层5、粘结剂层6和基材层7按该顺序层叠起来,在基材层3与阻隔层5之间设置有粘结剂层4,在阻隔层5与基材层7之间设置有粘结剂层6。需要说明的是,拉伸方法并无特别限定,例如能够列举出辊筒拉伸、压延拉伸等。

[0096] 另外,上述单轴拉伸处理是图4所示的、沿着MD和TD中的任意一个方向进行的拉伸处理。需要说明的是,也可以进行沿着MD、TD这两个方向进行拉伸处理的双轴拉伸处理。

[0097] 另外,与上述第一实施方式的情况一样,单轴拉伸处理的拉伸温度为80℃以上且低于130℃,优选为100℃以上且120℃以下,单轴拉伸处理的拉伸倍率为5倍以上且10倍以下,优选为6倍以上且8倍以下。

[0098] 并且,与上述拉伸膜10一样,利用上述拉伸处理制造出的拉伸膜11,由于雾度(HAZE)达到20%以下,因而能够得到优异的透明度。

[0099] 需要说明的是,从进一步提高透明度的观点出发,拉伸膜11的雾度优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为7%以下。

[0100] 另外,本实施方式的拉伸膜11与上述拉伸膜10一样,在膜的拉伸方向上,100℃下加热10分钟的情况下的热收缩率为5%以下。如果热收缩率为5%以下,则热处理时的尺寸稳定性高,因而能够提供耐热性优异的拉伸膜11。

[0101] 需要说明的是,与上述基材层3一样,如果基材层7的主要成分即高密度聚乙烯的密度变高,则高密度聚乙烯的熔点变高,因而能够抑制热收缩率上升。

[0102] 另外,从提高耐热性的观点出发,拉伸膜11的热收缩率优选为3%以下,更优选为1%以下。

[0103] 另外,本实施方式的拉伸膜11与上述拉伸膜10一样,MD、TD中至少一个方向上的拉伸断裂应力优选为100MPa以上。如果拉伸断裂应力为100MPa以上,则具有充分的强度,因此在进行之后的印刷、层叠等工序之际,能够提供输送时尺寸稳定且输送性优异的拉伸膜11。

[0104] 需要说明的是,从提高透明度的观点出发,拉伸膜11的拉伸断裂应力优选为200MPa以上,更优选为240MPa以上。

[0105] 另外,拉伸处理前的原膜的厚度、拉伸处理后的阻隔层5的厚度、以及拉伸处理后的粘结剂层4、6的厚度,优选为与上述第一实施方式时相同的厚度。另外,基材层3和基材层7的厚度分别优选为5~20μm,更优选为7~15μm。

[0106] 另外,从提高回收再利用性的观点出发,聚乙烯相对于拉伸膜11整体的含量优选在拉伸膜100质量%中为70质量%以上,更优选在拉伸膜100质量%中为75质量%以上。

[0107] 通过以上方法,在本实施方式中,能够得到具有优异的水蒸气阻隔性和优异的耐热性且氧气阻隔性也优异的拉伸膜11。

[0108] 接着,准备含有上述的高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)以及线性低密度聚乙烯(LLDPE)等聚乙烯类树脂的原料,使用包括T型模头的挤出机将上述原料熔融挤出而成型为膜状,来制作密封膜2。

[0109] 然后,例如通过用粘结剂将拉伸膜11的基材层7和密封膜2层叠起来,来制造图3所示的层叠体20。另外,与第一实施方式的情况一样,通过使拉伸膜11为上述结构,在已将密封膜2层叠在拉伸膜10上以后,能够提供被认定为已实现了单一材质化的层叠体20。

[0110] [实施例]

[0111] 下面,根据实施例对本发明进行说明。需要说明的是,本发明并不限于这些实施例,能够根据本发明的宗旨对这些实施例进行变形、变更,不得将这些变形、变更排除在本发明的范围以外。

[0112] 制作拉伸膜所使用的材料如下所示。

[0113] (1)HDPE1:高密度聚乙烯(密度:0.971g/cm³、熔点:134℃、MFR:1.2g/10min、美国陶氏化学公司制造、商品名称:ELITE AT6900)

[0114] (2)HDPE2:高密度聚乙烯(密度:0.962g/cm³、熔点:133℃、MFR:0.24g/10min、普瑞曼聚合物株式会社制造、商品名称:HI-ZEX 520MB)

[0115] (3)HDPE3:高密度聚乙烯(密度:0.958g/cm³、熔点:133℃、MFR:0.98g/10min、普瑞曼聚合物株式会社制造、商品名称:HI-ZEX 3600F)

[0116] (4)HDPE4:高密度聚乙烯(密度:0.950g/cm³、熔点:133℃、MFR:0.3g/10min、普瑞曼聚合物株式会社制造、商品名称:HI-ZEX 6800S)

[0117] (5)HDPE5:高密度聚乙烯(密度:0.943g/cm³、熔点:126℃、MFR:0.24g/10min、普瑞曼聚合物株式会社制造、商品名称:HI-ZEX 5100E)

[0118] (6)EVOH 1:乙烯-乙醇共聚物(密度:1.16g/cm³、熔点:183℃、MFR:2.0g/10min、乙烯含量:32mol%、可乐丽株式会社制造、商品名称:EVAL SP482B)。

[0119] (7)EVOH2:乙烯-乙醇共聚物(密度:1.18g/cm³、熔点:183℃、MFR:

[0120] 1.7g/10min、乙烯含量:32mol%、可乐丽株式会社制造、商品名称:EVAL J171B)

[0121] (8)粘结剂:改性聚乙烯(密度:0.91g/cm³、熔点:120℃、MFR:2.3g/10min、三井化学株式会社制造、商品名称:ADMER NF587)

[0122] (实施例1)

[0123] <拉伸膜的制作>

[0124] 首先,准备表1所示的高密度聚乙烯、乙烯-乙醇共聚物和改性聚乙烯。

[0125] 接着,使用包括T型模头的挤出机(莱伯泰科有限公司制造),在200℃下将准备好的树脂共挤出,成型出具有第一基材层、设置在第一基材层的表面上的第一粘结剂层、设置在第一粘结剂层的表面上的阻隔层、设置在阻隔层的表面上的第二粘结剂层、和设置在第二粘结剂层的表面上的第二基材层的膜,用卷绕辊将该膜卷绕起来,由此得到具有表1的厚度的拉伸前的原膜。

[0126] 然后,在表1所示的拉伸温度和拉伸倍率的条件下沿着MD对该原膜进行单轴拉伸处理,由此而拉伸原膜,制作出具有表1所示的厚度的拉伸膜。

[0127] <聚乙烯含量的计算>

[0128] 接着,计算出上述各材料的密度[g/cm³]与表1所示的各层的厚度[μm]的乘积,求出各层的每单位面积的重量[g/cm²],由此计算出聚乙烯相对于已制作出的拉伸膜整体的含量[质量%]。将以上结果示于表1。

[0129] 需要说明的是,在本实施例中,由高密度聚乙烯形成的第一基材层和第二基材层

的每单位面积的重量之和为 $0.002709 \text{ [g/cm}^2\text{]}$,由乙烯-乙烯醇共聚物形成的阻隔层的每单位面积重量为 $0.000661 \text{ [g/cm}^2\text{]}$,由改性聚乙烯形成的第一粘结剂层和第二粘结剂层的每单位面积重量之和为 $0.000145 \text{ [g/cm}^2\text{]}$,因此聚乙烯相对于已制作出的拉伸膜整体的含量[质量%]为 $0.002709 / (0.002709 + 0.000661 + 0.000145) = 77.1 \text{ 质量}\%$ 。

[0130] <水蒸气透过率的测量>

[0131] 接着,使用水蒸气透过率测试仪(希仕代—伊利诺斯(SYSTEC illinois)公司制造、商品名称:水蒸气透过率分析仪Lyssy L80-6000),按照日本工业标准JIS K 7129-1,在温度 40°C 及湿度90%的氛围下测量了已制作出的拉伸膜的水蒸气透过率 $[\text{g/m}^2 \cdot \text{day}]$ 。将以上结果示于表1。

[0132] <氧气透过率的测量>

[0133] 接着,使用气体透过率测试仪(日本GTR TEC株式会社制造、商品名称:GTR-10XACT),按照日本工业标准JIS K 7126-1,在温度 23°C 及湿度0%的氛围下测量了已制作出的拉伸膜的氧气透过率 $[\text{cc/m}^2 \cdot \text{day}]$ 。将以上结果示于表1。

[0134] <雾度及全光线透过率的测量>

[0135] 使用分光光度计(日本须贺(Suga)试验机公司制造、商品名称:雾度计HZ-V3),按照日本工业标准JIS K 7361测量了聚乙烯的可见光区(360~750nm的范围)的雾度[%]作为已制作出的拉伸膜的雾度的指标。另外,按照日本工业标准JIS K 7361-1测量了已制作出的拉伸膜的全光线透过率[%]。将以上结果示于表1。

[0136] <拉伸断裂应力的测量>

[0137] 按照日本工业标准JIS K 7127,测量了已制作出的拉伸膜的拉伸断裂应力[MPa]。更具体而言,准备了试验片类型3号哑铃的试验膜,使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制造、商品名称:Autograph AG-5000A)在温度 25°C 、拉伸速度 100 mm/min 的条件下进行了拉伸试验,测量了MD及TD上的拉伸断裂应力[MPa]。将以上结果示于表1。

[0138] <热收缩率的计算>

[0139] 从已制作出的拉伸膜上切下规定大小(7cm×7cm)的样品,在该样品的距各边1cm的内侧标记了与各边平行且长度分别为5cm的彼此正交的标线,将该样品放入 100°C 的烤箱中,加热10分钟后取出,并冷却到了室温。然后,针对加热处理后的样品测量了拉伸方向(即MD)上的标线间距离,使用下式(1)由拉伸方向上的加热前后的标线间距离的变化计算出热收缩率[%],并将该热收缩率作为耐热性的指标。将以上结果示于表1。

[0140] 拉伸方向上的热收缩率[%] = [(加热前的标线间距离 - 加热后的标线间距离) / 加热前的标线间距离] × 100 (1)

[0141] (实施例2~7、比较例1~4)

[0142] 除了将拉伸膜的组成(即高密度聚乙烯、乙烯-乙烯醇共聚物以及改性聚乙烯)和单轴拉伸处理的条件变更为表1所示的条件以外,其它方面与上述实施例1一样,在这样的条件下对具有表1所示的厚度的原膜进行了拉伸处理,制作出拉伸膜。

[0143] 然后,与上述实施例1一样,进行了聚乙烯含量的计算、水蒸气透过率的测量、氧气透过率的测量、雾度及全光线透过率的测量、拉伸断裂应力的测量及热收缩率的计算。将以上结果示于表1~表2。

[0144] 需要说明的是,在比较例4中,由于单轴拉伸处理的膜成型时的拉伸温度为 130°C

以上(130℃),因此拉伸膜熔融而发生了断裂。因此,在比较例4中,无法进行聚乙烯含量的计算、水蒸气透过率的测量、氧气透过率的测量、雾度的测量及全光线透过率的测量、拉伸断裂应力的测量及热收缩率的计算。

[0145] (比较例5)

[0146] <拉伸膜的制作>

[0147] 首先,准备了表2所示的高密度聚乙烯。接着,使用包括T型模头的挤出机(株式会社永田制作所制造)将已准备好的高密度聚乙烯熔融挤出(挤出温度:200℃)而成型为膜状,用卷绕辊将该膜卷绕起来,由此而得到了具有表2的厚度的拉伸前的原膜。

[0148] 然后,在表2所示的拉伸温度和拉伸倍率的条件下沿着MD对该原膜进行了单轴拉伸处理,由此而拉伸原膜,制作出具有表2所示的厚度且由高密度聚乙烯形成的拉伸膜(聚乙烯膜)。

[0149] 然后,与上述实施例1一样,进行了聚乙烯含量的计算、水蒸气透过率的测量、氧气透过率的测量、雾度及全光线透过率的测量、拉伸断裂应力的测量及热收缩率的计算。将以上结果示于表1。

[0150] [表1]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	
所使用的高密度聚乙烯		HDPE1	HDPE1	HDPE1	HDPE2	HDPE3	HDPE4	HDPE1	
所使用的乙烯-乙醇共聚物		EVOH1	EVOH1	EVOH2	EVOH2	EVOH2	EVOH2	EVOH2	
粘结剂		改性聚乙烯							
拉伸	拉伸方向	MD	MD	MD	MD	MD	MD	MD	
	拉伸温度 [°C]	120	120	120	120	120	120	100	
	拉伸倍率 [-]	5	8	7	5	5	5	5	
厚度 [μm]	原膜	150.2	150.2	150.2	149.9	150.2	151.2	150.2	
	第一基材层	14.0	8.5	9.6	14.1	14.0	14.0	14.0	
	第一粘结剂层	0.8	0.5	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	
	阻隔层	5.7	3.8	4.3	5.6	5.6	5.7	5.5	
	第二粘结剂层	0.8	0.5	0.6	0.8	0.8	0.7	0.8	
	第二基材层	13.9	8.6	9.1	14.1	14.0	14.1	14.1	
	拉伸膜整体	35.1	21.8	24.3	35.3	35.1	35.3	35.1	
评价	聚乙烯的含量 [质量%]	77.1	75.7	74.4	77.2	77.0	76.7	77.4	
	水蒸气透过率 [$g/m^2 \cdot day$]	2.06	2.69	2.57	2.27	2.39	2.52	1.93	
	氧气透过率 [$cc/m^2 \cdot day$]	1.42	3.21	1.65	1.48	1.44	1.42	1.42	
	雾度 [%]	8.5	5.3	6.1	18.4	6.9	9.0	9.7	
	全光线透过率 [%]	90.7	90.7	90.8	90.6	91.0	90.5	90.1	
	拉伸断裂应力 [MPa]	MD	288	359	298	290	303	245	295
		TD	46	44	50	53	52	41	47
拉伸方向上的热收缩率 [%]		2.0	0.2	0.5	2.2	2.8	3.4	4.8	

[0151] [表2]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	
所使用的高密度聚乙烯		HDPE5	HDPE5	HDPE1	HDPE1	HDPE1	
所使用的乙烯-乙烯醇共聚物		EVOH2	EVOH2	EVOH1	EVOH1	—	
粘结剂		改性聚乙烯				—	
拉伸	拉伸方向	MD	MD	MD	MD	MD	
	拉伸温度 [°C]	110	120	70	130	120	
	拉伸倍率 [—]	5	5	5	5	5	
厚度 [μm]	原膜	154.1	154.1	150.2	150.2	150	
	第一基材层	14.1	14.1	14.0	—	34.9	
	第一粘结剂层	0.8	0.8	0.7	—	—	
	阻隔层	5.8	5.8	5.7	—	—	
	第二粘结剂层	0.8	0.8	0.7	—	—	
	第二基材层	14.1	14.2	14.1	—	—	
	拉伸膜整体	35.5	35.6	35.2	—	34.9	
评价	聚乙烯的含量 [质量%]	76.2	76.3	77.6	—	100	
	水蒸气透过率 [g/m ² ·day]	3.69	4.94	2.10	—	1.60	
	氧气透过率 [cc/m ² ·day]	1.97	2.81	1.42	—	8464.18	
	雾度 [%]	15.6	12.1	70.8	—	9.6	
	全光线透过率 [%]	90.7	91.0	69.2	—	91.1	
	拉伸断裂应力 [MPa]	MD	216	209	267	—	336
		TD	36	32	39	—	23
拉伸方向上的热收缩率 [%]		10.7	5.5	11.1	—	2.1	

[0154] 如表1所示,就实施例1~7的拉伸膜而言,由于聚乙烯的密度为0.950g/cm³以上,水蒸气透过率为3.5g/m²·day以下,氧气透过率为10cc/m²·day以下,因此可知水蒸气阻隔性和氧气阻隔性优异。另外,由于在膜的拉伸方向上,100°C下加热10分钟的情况下的热收缩率为5%以下,因此可知:热处理时的尺寸稳定性高,耐热性优异。另外,由于雾度(HAZE)为20%以下,因此可知透明度优异。

[0155] 另一方面,如表2所示,就比较例1~2的拉伸膜而言,由于聚乙烯的密度小于0.950g/cm³,因此可知:水蒸气透过率大于3.5g/m²·day,缺乏水蒸气阻隔性。另外,由于聚乙烯的密度小于0.950g/cm³,聚乙烯的熔点低,因此可知:热收缩率大于5%,缺乏耐热性。

[0156] 另外,就比较例3的拉伸膜而言,由于拉伸温度低,无法得到热固定效果,因此可知:热收缩率大于5%,缺乏耐热性。另外,由于拉伸温度低于80°C,因此可知:膜会泛白点,

雾度变得远大于20%，缺乏透明度。

[0157] 另外,就比较例5的拉伸膜而言,由于没有由乙烯-乙烯醇共聚物形成的阻隔层,因此可知:氧气透过率比 $20\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 大很多,缺乏氧气阻隔性。

[0158] —产业实用性—

[0159] 综上所述,本发明适合例如用于包装膜等的拉伸膜及其制造方法。

[0160] —符号说明—

[0161] 1 层叠体

[0162] 2 密封膜

[0163] 3 基材层(第一基材层)

[0164] 4 粘结剂层(第一粘结剂层)

[0165] 5 阻隔层

[0166] 6 粘结剂层(第二粘结剂层)

[0167] 7 基材层(第二基材层)

[0168] 10 拉伸膜

[0169] 11 拉伸膜

[0170] 20 层叠体。

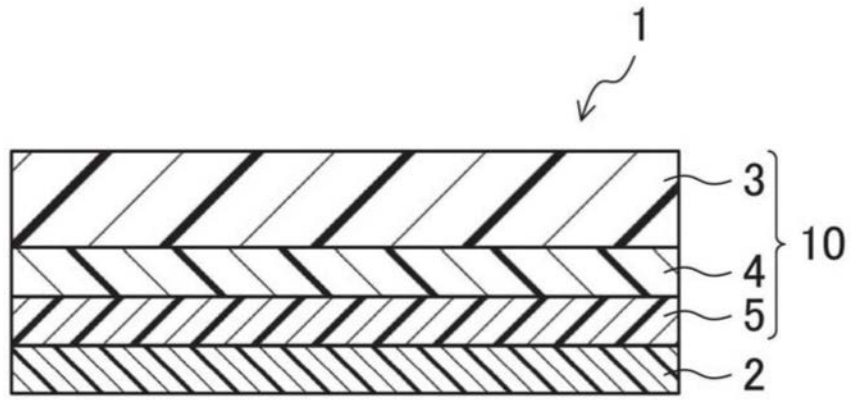


图1

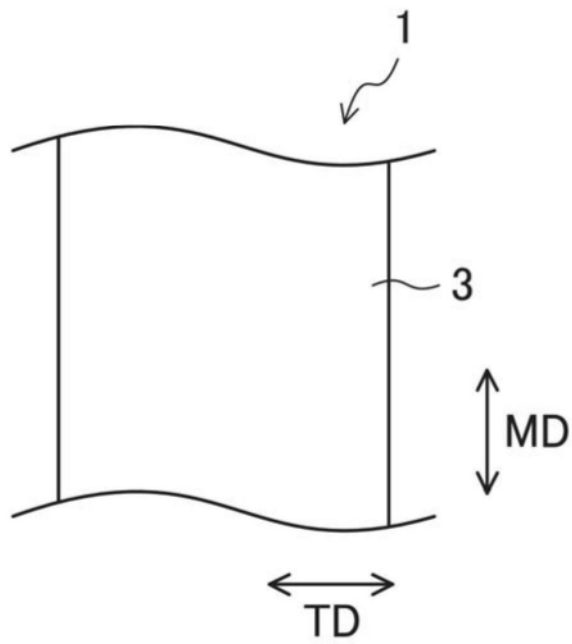


图2

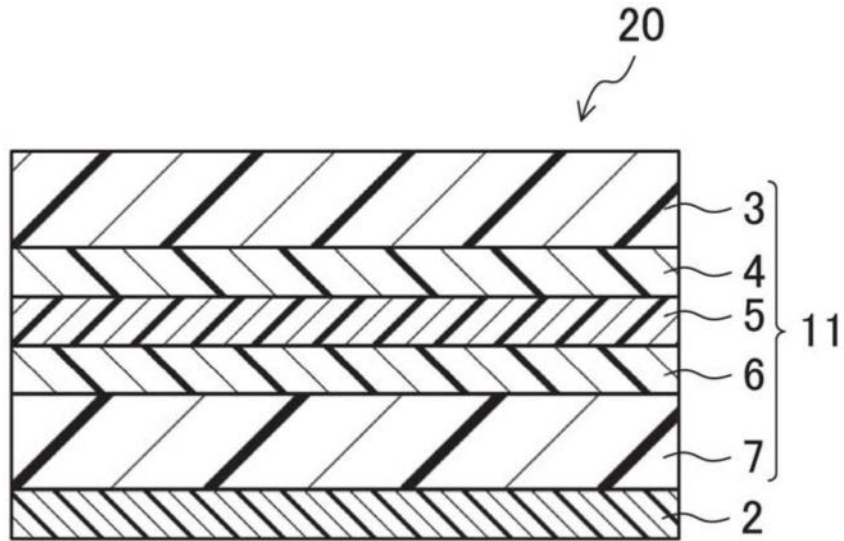


图3

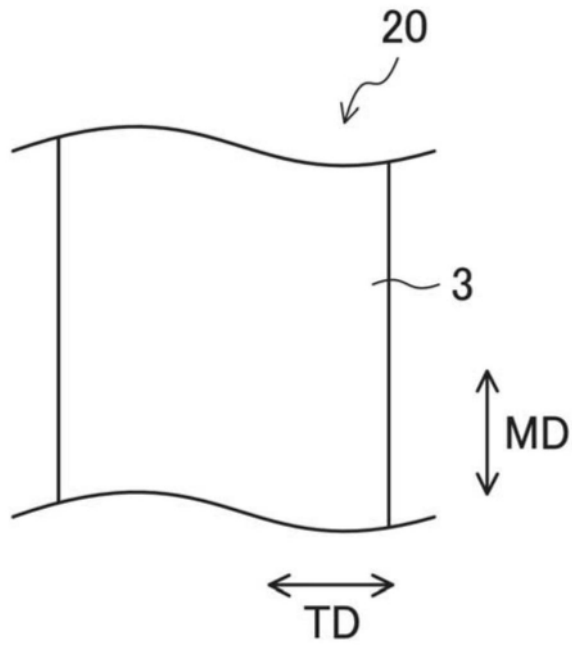


图4