



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102781666 B

(45) 授权公告日 2014. 10. 22

(21) 申请号 201080065263. 0

(22) 申请日 2010. 12. 17

(30) 优先权数据

2010-003188 2010. 01. 08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/073472 2010. 12. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/083707 EN 2011. 07. 14

(73) 专利权人 株式会社吴羽

地址 日本东京都

(72) 发明人 上山隆久 伊藤忠良 关谷裕太

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 李连涛 杨思捷

(51) Int. Cl.

B32B 27/32(2006. 01)

B32B 27/34(2006. 01)

B65D 65/40(2006. 01)

B32B 27/36(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1172795 C, 2004. 10. 27,

CN 1252348 A, 2000. 05. 10,

CN 1207143 C, 2005. 06. 22,

CN 1286642 C, 2006. 11. 29,

EP 1985444 A1, 2008. 10. 29,

审查员 张蕾

权利要求书2页 说明书19页 附图1页

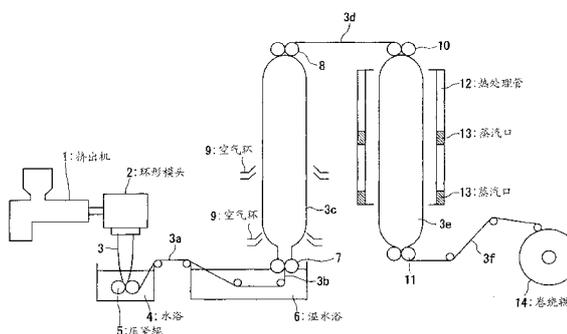
(54) 发明名称

用于深拉成形的热收缩性多层膜及其制造方法

(57) 摘要

提供具有优异的热收缩性和强度以及如最大拉伸深度(D)与模具开口的短边长度(L)之间的超过0.6的短边基础拉伸比(D/L)所示的高度深拉性的聚酰胺树脂基热收缩性多层膜。所述多层膜的特征在于包括包含热塑性树脂的表面层(a)、包含聚酰胺树脂的中间层(b)和包含密封树脂的表面层(c),其中(A)中间层(b)包含熔点为至少180℃的脂族聚酰胺和非晶芳族聚酰胺的混合物,所述非晶芳族聚酰胺含有脂族二胺与作为主要酸组分的间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚产物,所述混合物包含25-45重量%的所述非晶芳族聚酰胺,并且中间层(b)的厚度为所有层总厚度的大于25%和至多50%,并表现出:(B)在拉伸试验中在100℃下测得的在100%伸长率下的拉伸应力,包括在纵向(MD)和横向(TD)至少之一上为3-22MPa以及MD与TD平均值为3-20MPa,和(C)在90℃热水中的收缩率为在MD和TD中各3至20%。通过严格控制双向拉伸比和热松弛比的方法制造

所述膜。



CN 102781666 B

1. 适于深拉成形的热收缩性多层膜,其包含:包含热塑性树脂的表面层(a)、包含聚酰胺树脂的中间层(b)和包含可密封树脂的表面层(c),其中

(A) 中间层(b)包含熔点为至少180°C的脂族聚酰胺和非晶芳族聚酰胺的混合物,所述非晶芳族聚酰胺含有脂族二胺与作为主要酸组分的间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚产物,所述混合物包含25-45重量%的所述非晶芳族聚酰胺,并且所述中间层(b)的厚度为所有层总厚度的大于25%和至多50%,且

所述多层膜表现出:(B) 在拉伸试验中在100°C下测得的在100%伸长率下的拉伸应力,包括在纵向(MD)和横向(TD)至少之一上为3-22MPa以及MD与TD平均值为3-20MPa,和

(C) 在90°C热水中的收缩率为在MD和TD上各3至20%。

2. 根据权利要求1的热收缩性多层膜,表现出至少60毫米的最大拉伸深度(D)和至少0.70的通过最大拉伸深度(D)/模具短边长度(L)的比率确定的短边基础拉伸比(D/L)。

3. 根据权利要求1或2的热收缩性多层膜,表现出至少2.8的通过允许深拉的最深模具的内表面积与模具开口面积之间的比率确定的面积基础最大拉伸比。

4. 根据权利要求1或2的热收缩性多层膜,其中构成中间层(b)的非晶芳族聚酰胺包含1,6-己二胺与作为主要酸组分的间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚产物。

5. 根据权利要求1或2的热收缩性多层膜,其中构成中间层(b)的脂族聚酰胺包含尼龙6或尼龙6-66共聚物。

6. 根据权利要求1或2的热收缩性多层膜,其中构成表面层(a)的热塑性树脂包含聚酯、聚烯烃或尼龙。

7. 根据权利要求1或2的热收缩性多层膜,其中构成表面层(c)的可密封树脂包含聚烯烃。

8. 根据权利要求1或2的热收缩性多层膜,包含气体阻隔树脂层和粘合剂树脂层至少之一作为在中间层(b)与表面层(a)和/或(c)之间的附加中间层。

9. 根据权利要求1或2的热收缩性多层膜,表现出在拉伸试验中在100°C下测得的在100%伸长率下的拉伸应力,包括在纵向(MD)和横向(TD)至少之一上为6.3-21.8MPa以及MD与TD平均值为8.3-19.9MPa。

10. 制造根据权利要求1-9任一项的热收缩性多层膜的方法,包括:

共挤出至少三种熔融热塑性树脂以形成包含至少三层的管材,所述三层包括包含热塑性树脂的表面层(a)、包含聚酰胺树脂的中间层(b)和包含可密封树脂的表面层(c);其中中间层(b)包含熔点为至少180°C的脂族聚酰胺和非晶芳族聚酰胺的混合物,所述非晶芳族聚酰胺含有脂族二胺与作为主要酸组分的间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚产物,所述混合物包含25-45重量%的所述非晶芳族聚酰胺,并且所述中间层(b)的厚度为所有层总厚度的大于25%和至多50%;

用水将所述管材冷却至低于主要构成各层的热塑性树脂熔点中最低一个的温度,

将所述管材再加热至至多为主要构成各层的热塑性树脂熔点中最低一个的温度,

在将流体引入所述管材的同时垂直拉伸所述管材以将所述管材在垂直方向拉伸2.1-2.4倍和在周向拉伸2.1-2.6倍以形成双向拉伸的管型膜,

折叠所述管型膜,

再次将流体引入所述折叠的管型膜以形成管型膜，

用蒸汽或温水从其表面层 (a) 侧热处理所述管型膜以在垂直方向和周向上各提供 20-35% 的松弛比，和

将所述经热处理的管型膜冷却以获得拉伸取向的多层膜。

11. 根据权利要求 10 的制造热收缩性多层膜的方法，其中该管材在垂直方向拉伸 2.2-2.4 倍并在在垂直方向牵拉的同时在周向拉伸 2.2-2.6 倍，和然后在各方向上以 20-30% 的比率热松弛以形成双向拉伸的管型膜。

12. 根据权利要求 10 或 11 的制造热收缩性多层膜的方法，其中通过与在 75-95°C 下的蒸汽或水接触进行该热松弛。

用于深拉成形的热收缩性多层膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包括聚酰胺树脂层作为主树脂层并具有优异深拉性(deep drawability)的热收缩性多层膜,及其制造方法。

背景技术

[0002] 照惯例,已广泛进行用封袋机将热收缩性多层膜制袋成袋子或小袋并在该袋子或小袋中填充内容物,或在同时对膜施以制袋的同时用这种热收缩性多层膜直接或在托盘上自动包装内容物的技术,其用于包装和加工产品,包括食品,如未煮过的肉、火腿和香肠,和其它产品。这种包装膜需要各种性质和各种性质之间的优异平衡,包括:热收缩性、强度、耐热性、抗高温蠕变性、可成形性、对各种包装模式的适应性、气体阻隔性质、水蒸汽阻隔性质和透明度。

[0003] 作为满足如上所述的各种特征并尤其适合用作需要强度的热收缩性包装材料的包装材料,已经提出包括聚酰胺树脂层作为主要树脂层的热收缩性多层膜。例如,下示专利文献 1 已提出:“热收缩性多层膜,其包含:含热塑性树脂的外表面层(a)、含聚酰胺树脂的第一中间层(b1)、含皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的第二中间层(b2),和含聚烯烃树脂的内表面层(c),其中该热收缩性多层膜在纵向和横向上各具有 3 - 45% 的在 90°C 下的热水收缩性,且上述聚酰胺树脂是 60 - 90 重量%的熔点为至少 210°C 的脂族聚酰胺树脂和 10 - 40 重量%的包含间苯二甲酸和对苯二甲酸作为主要酸组分的芳族聚酰胺树脂的混合物。

[0004] 另一方面,通过深拉成形(deep draw forming)(或简称为深拉)形成基础材料的方法也是已知的,所述基础材料与通常平盖材料而非制成袋子或小袋的制袋步骤结合更容易实现自动包装。作为用于深拉成形的膜,未拉伸的多层膜通常已知具有优异的深拉性,但包括聚酰胺树脂基多层膜,未拉伸的多层膜在深拉后仅提供低膜强度,因此伴随着膜易破裂,必须显著提高膜厚度和膜表现出不足的热收缩性或在成型后容易产生皱褶的问题。

[0005] 上述专利文献 1 的聚酰胺树脂基热收缩性多层膜具有优异的热收缩性和强度,表现出特别优异的作为制袋包装材料,如袋子和小袋的性能,以及解决上述未拉伸的多层膜作为用于深拉的多层膜的问题,但仍涉及容易破裂以致不再实际适用于高度深拉,尤其是使用具有矩形开口(具有长边和短边)并需要通过模具的最大拉伸深度(D)/短边(L)测得的超过 0.6 的短边基础拉伸比(shorter side-basis draw ratio)(D/L)的深拉模具进行的这种深拉和/或使用具有倾斜底面的模具的深拉的问题。例如,这种高度深拉是具有大的长/宽比的内容物,如香肠,楔形内容物,如奶酪块的包装,或切割产品,如切割腊肠、火腿或香肠的包装所需的,以提供如果密封部位于切割面上则商品价值容易受损的包装。

[0006] 此外,下示专利文献 2 已提出“拉伸取向多层膜,其包含:包含热塑性树脂的表面层(a)、包含聚酰胺树脂的中间层(b)和包含密封树脂(sealable resin)的表面层(c),其中所述多层膜在 -10°C 下在 50 微米换算厚度下表现出至少 1.5 焦耳的抗冲击性。”该多层膜除低温包装性能外还表现出深拉性。但是,专利文献 2 的膜仍没有达到如超过 0.6 的短

边基础拉伸比 (D/L) 所示的高度深拉性。

[0007] 引文列表

[0008] 专利文献

[0009] [专利文献 1] W02007/094144A1.

[0010] [专利文献 2] JP-A 2003-535733。

[0011] 发明概述

[0012] 考虑到上述情况,本发明的主要目的是提供表现出优异的热收缩性和强度以及对如超过 0.6 的短边基础拉伸比 (D/L) 所示的高度深拉成形的适应性的聚酰胺树脂基多层膜,及其制造方法。

[0013] 由于在上述目的下的认真研究,本发明人已经发现,为了提供具有优异的热收缩性和强度以及高度深拉性的聚酰胺树脂基热收缩性多层膜,适当控制拉伸特性,尤其是在近似深拉条件的温度条件下在 100% 伸长率下的拉伸应力是非常重要的,更尤其为此目的,重要的是在聚酰胺树脂基中间层中使用非常限定组成的聚酰胺树脂以控制这些性质,和在所有层的总厚度中严格控制中间层的厚度。此外,为了实现上述目的,还已经发现非常优选在这种热收缩性多层膜的制造方法中严格控制双向拉伸比和热处理松弛率。

[0014] 基于上述发现,本发明的适合深拉成形的热收缩性多层膜包含:包含热塑性树脂的表面层 (a)、包含聚酰胺树脂的中间层 (b) 和包含密封树脂的表面层 (c),其中 (A) 中间层 (b) 包含熔点为至少 180°C 的脂族聚酰胺和非晶芳族聚酰胺的混合物,所述非晶芳族聚酰胺含有脂族二胺与作为主要酸组分的间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚产物,所述混合物包含 25-45 重量 % 的所述非晶芳族聚酰胺,并且所述中间层 (b) 的厚度为所有层总厚度的大于 25% 和至多 50%;和所述多层膜表现出:(B) 在拉伸试验中在 100°C 下测得的在 100% 伸长率下的拉伸应力,包括在纵向 (MD) 和横向 (TD) 至少之一上为 3-22MPa 以及 MD 与 TD 平均值为 3-20MPa,和 (C) 在 90°C 热水中的收缩率为在 MD 和 TD 上各 3 至 20%。

[0015] 此外,本发明的制造热收缩性多层膜的方法包括:

[0016] 共挤出至少三种 (species) 熔融热塑性树脂以形成包含至少三层的管材 (tubular product),所述三层包括包含热塑性树脂的表面层 (a)、包含聚酰胺树脂的中间层 (b) 和包含密封树脂的表面层 (c);其中该中间层 (b) 包含熔点为至少 180°C 的脂族聚酰胺和非晶芳族聚酰胺的混合物,所述非晶芳族聚酰胺含有脂族二胺与作为主要酸组分的间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚产物,所述混合物包含 25-45 重量 % 的所述非晶芳族聚酰胺,并且该中间层 (b) 的厚度为所有层总厚度的大于 25% 和至多 50%;

[0017] 用水将该管材冷却至低于主要构成各层的热塑性树脂的最低熔点的温度,

[0018] 将该管材再加热至至多为主要构成各层的热塑性树脂的最低熔点的温度,

[0019] 在将流体引入该管材的同时垂直拉伸该管材以将该管材在垂直方向拉伸 2.1-2.4 倍和在周向拉伸 2.1-2.6 倍以形成双向拉伸的管型膜,

[0020] 折叠该管型膜,

[0021] 再将流体引入该折叠的管型膜以形成管型膜,

[0022] 用蒸汽或温水从其表面层 (a) 侧热处理该管型膜以在垂直方向和周向上各提供 20-35% 的松弛比,和

[0023] 将该热处理过的管型膜冷却以获得拉伸取向的多层膜。

[0024] 附图简述

[0025] 图 1 是适合实施本发明的制造聚酰胺树脂基热收缩性多层膜的方法的一个实施方案的装置系统的示意图。

[0026] 实施方案描述

[0027] 本发明的热收缩性多层膜包含至少三层,包括包含热塑性树脂的表面层 (a)、包含聚酰胺树脂的中间层 (b) 和包含密封树脂的表面层 (c)。

[0028] 作为构成表面层 (a) 的热塑性树脂,该热塑性树脂在与含聚酰胺树脂的中间层 (b) 层合状态下具有适当可拉伸性。该热塑性树脂的优选实例可包括:聚烯烃树脂(PO)、聚酯树脂和聚酰胺树脂。

[0029] 聚烯烃树脂(PO)的具体实例可包括:LLDPE(线型低密度聚乙烯)、VLDPE(线型极低密度聚乙烯)、LDPE(低密度聚乙烯)(除通过常规类型的催化剂(齐格勒纳塔催化剂)获得的聚乙烯外还包括使用单点催化剂(金属茂催化剂)聚合的那些);聚烯烃树脂(包括含有相对少量(少于 50 重量%)共聚单体单元的共聚物,如聚丙烯、丙烯-乙烯共聚物、丙烯-乙烯-丁烯-1 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和乙烯-丙烯酸乙酯共聚物。

[0030] 构成表面层 (a) 的聚酯树脂可以是脂族聚酯树脂或芳族聚酯树脂。

[0031] 可以通过普通制造方法使用二羧酸组分形成聚酯树脂,该二羧酸组分的实例可包括:如上所述的对苯二甲酸和间苯二甲酸,和除此以外,二聚酸,其是不饱和脂肪酸、己二酸、草酸、丙二酸、丁二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、5-叔丁基-间苯二甲酸、萘二甲酸、二苯醚二甲酸、环己烷二甲酸等的二聚物,这些中的两种或更多种可联合使用。作为用于提供聚酯树脂的二醇组分的是能通过普通制造方法提供聚酯树脂的那些,其实例可包括:乙二醇、丙二醇、丁二醇、新戊二醇、己二醇、二乙二醇、聚烷撑二醇、1,4-环己烷二甲醇、2-烷基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等,这些中的两种或更多种可联合使用。

[0032] 在上述这些中,优选使用包含芳族二羧酸组分的芳族聚酯树脂,特别优选是作为二羧酸组分的对苯二甲酸和具有至多个碳原子的二醇之间的聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。也优选使用通过将一部分,优选至多 30 摩尔%,更优选至多 15 重量%的对苯二甲酸换成另外的二羧酸,例如间苯二甲酸而得的聚酯共聚物,或通过将一部分二醇组分,例如乙二醇换成另外的二醇,如 1,4-环己烷二甲醇而得的聚酯共聚物树脂(例如 Eastman Kodak Co. 制造的“Kodapak PET#9921”)。也可以混合使用不同种类的聚酯树脂。

[0033] 该聚酯树脂可优选具有大约 0.6 至 1.2 的极限粘度值。外表面层可含有至多 20 重量%的非聚酯树脂的热塑性树脂,如以用酸,如马来酸或其酐改性的热塑性聚氨酯或聚烯烃树脂为代表的热塑性弹性体。

[0034] 构成表面层 (a) 的聚酰胺树脂可包含普通脂族聚酰胺,除非其阻碍在如上所述的低拉伸比下的成膜。但优选使用具有熔点为 180°C 或更高的脂族聚酰胺聚合物或共聚物,其优选实例可包括:尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 6-66、尼龙 6-610、尼龙 66-610 和尼龙 6-12。这些脂族聚酰胺可单独使用或以两种或更多种的混合物使用,也可作为与如下述中间层 (b) 中所用的非晶芳族聚酰胺的混合物使用。在脂族聚酰胺和非晶芳族聚酰胺的混合物用作构成表面层 (a) 的聚酰胺树脂的情况下,优选使用含有 10-45 重量%,特别是

15-30 重量 % 的非晶芳族聚酰胺的混合物。在上述这些中,考虑到易挤出加工和不阻碍成膜,特别优选使用单独的尼龙 6-66、尼龙 6 和非晶芳族聚酰胺的混合物或尼龙 6-66 和非晶芳族聚酰胺的混合物。

[0035] 含热塑性树脂的表面层 (a) 可优选具有比中间层 (b) 的厚度小,特别为其至多 6% 和小于 50% 的厚度以不损害下述含聚酰胺树脂的中间层 (b) 的优异的可拉伸性和机械性质。

[0036] 用于形成中间层 (b) 的聚酰胺树脂包含熔点为至少 180°C 的脂族聚酰胺和非晶芳族聚酰胺的混合物并含有 25-45 重量 % 的非晶芳族聚酰胺。

[0037] 如果使用例如具有低于 180°C 的熔点的尼龙 12、尼龙 6-12、尼龙 6-69 等作为脂族聚酰胺,不可能根据下述制造方法在低拉伸比下进行成膜,或不能获得深拉性的改进。熔点的上限不严格,只要不由此阻碍熔体形成,但通常优选使用熔点为至多 270°C 的脂族聚酰胺。具有这样的特性的脂族聚酰胺的具体实例可包括:脂族聚酰胺聚合物,如尼龙 6、尼龙 66、尼龙 610 和尼龙 612,和脂族聚酰胺共聚物,如尼龙 6-66、尼龙 6-610、尼龙 66-610 和尼龙 6-12。在上述这些中,由于易挤出和相对便宜,优选使用尼龙 6 (熔点: 大约 225) 和尼龙 6-66 (熔点: 大约 180-200°C)。

[0038] 与上述脂族聚酰胺一起构成中间层 (b) 的非晶芳族聚酰胺是脂族二胺与作为主要酸组分的间苯二甲酸和对苯二甲酸的缩聚产物。酸组分可优选包含 40-98 摩尔 % 间苯二甲酸和 2-60 摩尔 % 对苯二甲酸的混合物,也可按需要在保持间苯二甲酸和对苯二甲酸的上述量范围的限度内含有另外的酸组分,如己二酸。该脂族二胺可优选包含单独或与少量的双(对-氨基环己基甲烷)混合的己二胺。考虑到广泛用途,特别优选使用用己二胺作为唯一脂族二胺组分获得并常被称作“尼龙 6I-6T” (Ny 6I-6T) 的非晶尼龙共聚物。这些非晶芳族聚酰胺通常具有大约 90-135°C 的玻璃化转变点 (T_g)。其市售产品的实例可包括: EMS Co. 制造的“GRIVORY G21” (T_g = 125°C) 和 DuPont Co 制造的“SELAR PA3426” (T_g = 127°C)。

[0039] 构成中间层 (b) 的聚酰胺树脂中的非晶芳族聚酰胺含量需要为 25-45 重量 %, 优选 30-40 重量 %。低于 25 重量 %, 该多层的拉伸成膜特性变差以产生具有过度厚度不均匀性以及差的卷外观及因此不足的商品价值的产物多层膜。另一方面,即使其超过 45 重量 %, 拉伸成膜性也变差,以造成拉伸成膜过程中的膜破损可能性。

[0040] 要求中间层 (b) 的层厚度占本发明的多层膜的总厚度的至少 25% 和至多 50%, 更优选 30 至 40%, 再更优选 28 至 45%。在低于 25% 的厚度比下,造成拉伸时的过度厚度不均匀性,以致产物多层膜的商品价值变不足,也难以获得本发明期望的高度深拉性。当中间层 (b) 的厚度比例过大时,拉伸可能变难,或产物膜的挠性可能受损。在保持非晶芳族聚酰胺的上述含量范围的程度内,中间层 (b) 还可含有至多大约 20 重量 % 的非聚酰胺树脂的热塑性树脂,如用酸,如马来酸或其酞改性的烯烃树脂、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、离聚物树脂或皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

[0041] 构成表面层 (c) 的密封树脂可选自热塑性树脂,包括:使用单点催化剂 (single site catalyst) 或金属茂催化剂(下文可能缩写为“SSC”)聚合的聚烯烃,如线型低密度聚乙烯(缩写为“SSC-LLDPE”)、线型极低密度聚乙烯(缩写为“SSC-VLDPE”);常规乙烯- α -烯烃共聚物(通常称作“LLDPE”、“VLDPE”等)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(缩写为“EVA”)、乙

烯-甲基丙烯酸共聚物(缩写为“EMAA”)、乙烯-甲基丙烯酸-不饱和脂族羧酸共聚物、低密度聚乙烯、离聚物(缩写为“IO”)树脂、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(缩写为“EMA”)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(缩写为“EEA”)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(缩写为“EBA”)等等。这些优选种类的密封树脂可统称为乙烯共聚物,尤其是包含作为主要组分(更具体地,大于50重量%)的乙烯和作为较少量(更具体地低于50重量%,优选30重量%或更低)组分的可与乙烯共聚的乙烯基单体的共聚物。乙烯基单体的优选实例可包括:具有3-8个碳原子的 α -烯烃、具有至多8个碳原子的不饱和羧酸及其酯,如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和乙酸乙烯酯。也优选使用可通过用至多3重量%的不饱和羧酸改性这种乙烯共聚物而得的酸改性的乙烯共聚物。除上述这些外,也可以使用热塑性树脂,如聚丙烯树脂、聚酯树脂或脂族尼龙。该密封树脂可优选具有至多150℃,特别是135℃或更低的熔点。该密封树脂也可以是在不会不利地影响产物膜的透明度的程度内含有至少一类上述树脂的共混材料。

[0042] 在上述这些中,构成内表面层(c)的这种密封树脂的优选实例可包括:SSC-LLDPE、SSC-VLDPE、LLDPE、VLDPE、EVA、EMAA、乙烯-甲基丙烯酸-不饱和脂族羧酸共聚物和IO树脂。特别优选类别的SSC-型聚烯烃可包括使用限定几何构型催化剂(constrained geometry catalyst)(Dow Chemical Company开发的一类金属茂催化剂)获得的那些。限定几何构型催化剂可提供乙烯- α -烯烃共聚物,其可被归类为每1000个碳原子具有大约0.01-大约3,优选大约0.01-大约1,更优选大约0.05-大约1个长链分支的基本线型聚乙烯树脂。由于各具有选择性引入其分子结构中的大约6个或更多碳原子的长链分支,可以为该乙烯- α -烯烃共聚物提供优异的物理性质和良好的可成形性或可加工性,其实例可以以商品名“AFFINITY”或“ELITE”(包括1-辛烯作为 α -烯烃)购自Dow Chemical Company。使用金属茂催化剂获得的聚乙烯树脂的其它实例可包括可以以商品名“EXACT”(EXXON Co.)、“UMERIT”(Ube Kosan K.K.)、“EVOLUE”(Mitsui Kagaku K.K.)、“COLONEL”(Nippon Polychem K.K.)和“HARMOLEX”(Nippon Polyolefin K.K.)获得的那些。这种金属茂催化的聚烯烃(SSC-聚烯烃)可优选具有低于3,更优选1.9-2.2的多分散性指数,其是指重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)之间的比率(M_w/M_n)。含密封树脂的表面层(c)可优选具有低于表面层(a)的耐热性。这是因为,如果含密封树脂的表面层(c)的耐热性高于表面层(a),在对膜施热以便密封或深拉时,表面层(a)容易在与加热板接触时熔融以造成与密封或包装机适用性或深拉可加工性相关的问题。

[0043] 包含密封树脂的表面层(c)可具有易剥离性,例如在深拉包装的情况下。这可以使用例如EMAA和聚丙烯树脂的混合物或EVA和聚丙烯树脂的混合物实现。

[0044] 本发明的热收缩性多层膜包括上述包含热塑性树脂的表面层(a)、包含聚酰胺树脂的中间层(b)和包含密封树脂的表面层(c)作为其必不可少的组分层,但还可包括除包含聚酰胺树脂的中间层(b)外的附加中间层以例如为产物多层膜提供改进的功能性或可加工性。这种任选中间层的实例可包括下列。

[0045] 气体阻隔中间层(d),特别是氧气阻隔层,包含气体阻隔树脂,其实例可包括:EV0H和包括芳族二胺单元的芳族聚酰胺,如聚己二酰间苯二甲胺(polymetaxylilene adipamide,尼龙MXD6)。

[0046] 构成另外的中间层的树脂的优选实例可包括与构成表面层(c)的上述密封树脂

类似的树脂。

[0047] 一个或多个粘合剂树脂层可按需要,例如在上述各层之间不能确保充足粘合的情况下,作为任选中间层插入。这种粘合剂树脂可选自构成上述任选中间层的那些。用于上述用途的粘合剂树脂的其它优选实例可包括:EVA、EE、EAA、酸改性的聚烯烃(包括烯烃均聚物或共聚物与不饱和羧酸,如马来酸和富马酸、这些酸的酸酐、酯或金属盐,如酸改性的VLDPE、酸改性的LLDPE和酸改性的EVA的反应产物)。使用用酸,如马来酸或其酐改性的聚烯烃树脂特别合适。

[0048] 在任何一个或多个上述层中,可以加入添加剂,如润滑剂或抗静电剂。

[0049] 润滑剂的实例可包括:烃润滑剂、脂肪酸润滑剂、脂肪酸酰胺润滑剂、酯润滑剂和金属皂。润滑剂可以是液体或固体。烃润滑剂的具体实例可包括:液体石蜡、天然石蜡、聚乙烯蜡和微晶蜡。脂肪酸润滑剂可包括硬脂酸和月桂酸。脂肪酸酰胺润滑剂可包括:硬脂酸酰胺、棕榈酸酰胺、N-油烯基-棕榈酸酰胺、山嵛酸酰胺、芥酸酰胺、花生酸酰胺、油酸酰胺、亚甲基-双硬脂酰胺和乙烯-双硬脂酰胺。酯润滑剂可包括硬脂酸丁酯、硬化蓖麻油、乙二醇单硬脂酸酯和硬脂酸甘油单酯。金属皂可衍生自具有12-30个碳原子的脂肪酸并可包括硬脂酸锌和硬脂酸钙作为代表性实例。其中,由于与热塑性树脂,特别是聚烯烃树脂的良好相容性,脂肪酸酰胺润滑剂和金属皂是优选的。润滑剂的尤其优选的实例可包括山嵛酸酰胺、油酸酰胺和芥酸酰胺。这些润滑剂可优选以母料形式添加。含有例如5-20重量%润滑剂的这种母料可优选以足以在所涉树脂层中提供0.05-2重量%浓度的润滑剂的量添加。

[0050] 抗静电剂可优选是表面活性剂,其可以是任何阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂、两性表面活性剂和这些的混合物。抗静电剂可优选以其要加入的树脂层的0.05-2重量%,更优选0.1-1重量%的比例加入。

[0051] 作为为抑制产物膜(层)的相互粘着而添加到树脂中的防粘连剂,可以添加树脂的已知无机填料,如滑石、硅藻土、二氧化硅、沸石、碳酸钙或硅铝酸盐。该填料可优选具有球形。优选注意该填料所加入的树脂的折光指数差,以避免由于大的折光指数差造成的透明度降低。例如,从折光指数和可分散性的角度看,优选使用二氧化硅、硅铝酸盐、沸石等。该防粘连剂可优选具有0.5-10微米,更优选1-7微米的通过库尔特计数器法测得的平均粒径。更优选使用筛除粒度超过10微米的部分后的具有在上述范围内的平均粒度的防粘连剂。在平均粒度过大的情况下,产物膜有可能具有较低透明度或较低强度。过小平均粒度容易造成不足的防粘连效果(可滑移性改进效果)或差的可分散性。防粘连剂优选以0.05-2重量%,特别是0.1-1重量%的量添加。

[0052] 下面显示本发明的热收缩性多层膜的层结构的优选实例。但这些不是穷举性的。

[0053] (1) 聚酯树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0054] (2) 聚酯树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0055] (3) 聚酯树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0056] (4) 聚酯树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0057] (5) 聚酯树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 气体阻隔树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0058] (6) 聚烯烃树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0059] (7) 聚烯烃树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0060] (8) 聚烯烃树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0061] (9) 聚烯烃树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0062] (10) 聚烯烃树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 气体阻隔树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0063] (11) 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0064] (12) 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0065] (13) 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0066] (14) 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 气体阻隔树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂,

[0067] (15) 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 聚酰胺树脂 / 气体阻隔树脂 / 聚酰胺树脂 / 粘合剂树脂 / 密封树脂。

[0068] 可优选通过对上述各树脂施以层合、拉伸和松弛成总厚度为 40-250 微米,特别是 60-200 微米的多层膜最终形式来形成本发明的热收缩性多层膜。

[0069] 更具体地,优选地,包含热塑性树脂的表面层 (a) 具有 0.5-25 微米,特别是 1-15 微米的厚度;包含聚酰胺树脂的中间层 (b) 在保持相对于总厚度的上述厚度比例的程度内具有 10-100 微米,特别是 20-80 微米的厚度;包含密封树脂的表面层 (c) 具有 15-150 微米,特别是 20-100 微米的厚度。

[0070] 任选设置的气体阻隔层 (d) 可具有例如 1-30 微米,优选 2-15 微米的厚度。低于 1 微米,氧气阻隔改进效果不足,高于 30 微米,该层的挤出与该多层膜的拉伸和加工变难。

[0071] 粘合剂树脂层可设置为多个层,各自具有合适地在 0.5-5 微米范围内的厚度。

[0072] 可以通过首先经多个挤出机共挤形成尚未拉伸的膜并随后以已知方法,如拉幅机法在纵向以 2.1-2.4 倍和在横向以 2.1-2.6 倍的比率双向拉伸该膜、接着在纵向/横向上各以 20-35% 松弛比进行高度松弛热处理来形成本发明的用于深拉成形的热收缩性多层膜。

[0073] 可优选根据本发明的方法通过充气形成该热收缩性多层膜。参照附图中的图 1(唯一附图)描述其优选实施方案。

[0074] 提供与层合树脂种类数对应的许多挤出机 1 (仅显示一个),来自挤出机的各树脂经由环形模头 2 共挤出以形成管材(型坯) 3,该管材包括至少三层——包含热塑性树脂的外表面层 (a)、包含聚酰胺树脂的中间层 (b) 和包含密封树脂的内表面层 (c)。型坯 3 随后垂直下拉到水浴 4 中并在冷却至低于构成各树脂层的主要树脂(即热塑性树脂、聚酰胺树

脂和密封树脂)的最低熔点的温度,优选冷却至 40°C 或更低的同时由压紧辊 5 拉紧(take up)。由此拉紧的管型膜 3a 在任选按需要向其中引入打开助剂(opening aid)如大豆油的同时引入到例如 80 - 95°C (其至多为构成各层的主要树脂的最低熔点)的热水浴 6 中,由此升温的管型膜 3b 用在压紧辊对 7 和 8 之间引入的流体空气(fluid air)上拉形成管型膜泡(bubble)3c,由此以相对较小并具体限制的比率,即在 MD 上 2.1-2.4 倍,优选 2.2-2.4 倍和在 TD 上 2.1-2.6 倍,优选 2.2-2.6 倍同时双向拉伸管型膜 3c,同时用来自冷却空气环 9 的 10-30°C 的冷空气冷却膜 3c。由此双向拉伸的膜 3d 折叠一次或平折,然后用在压紧辊对 10 和 11 之间引入的流体空气再次下拉形成管型膜泡 3e。将管型膜泡 3e 装在热处理管 12 内,在其中对着管型膜 3e 吹送来自吹风口 13 的蒸汽(或喷射来自喷射口的温水)以在 70 - 98°C,优选 75 - 95°C 下热处理双向拉伸后的管型膜 3e 1-20 秒,优选 1.5-10 秒,由此使该管型膜在纵向(MD)和横向(TD)上各松弛(收缩)20-35%,优选 20-30%,更优选 20-25%。热处理后的管型膜 3f 相当于本发明的热收缩性多层膜并围绕卷绕辊 14 卷绕。

[0075] 为了在保持优异的热收缩性和强度的同时提供高度深拉性,极其优选在上文规定的拉伸程度后用在 70-98°C,优选 75-95°C,最优选 80-95°C 的低温下具有大热容的蒸汽或温水热处理该拉伸膜,以实现上文规定的松弛(收缩)百分比。在较低拉伸比下,不可能实现膜的必需强度和热收缩性,也造成大的厚度不规则性,以致难以实现令人满意的包装性能。另一方面,在较高拉伸比下,难以提供本发明期望的高度深拉性。此外,在采用具有更低热容的介质,如加热空气或低于 70°C 的更低热处理温度的情况下,难以实现足够大的松弛程度,因此很可能无法实现高度深拉性。相反,如果在超过 100°C 的更高温度下实施热处理,包含例如聚烯烃的密封树脂层(c)容易熔融,由此消除层(c)的取向,因此很可能无法提供优异的强度。如果在热处理时松弛百分比低于 20%,难以实现高度深拉性。高于 35%,难以实现必需的热收缩性。

[0076] 在本发明的上述热收缩性多层膜制造方法中,该多层膜在拉伸前或拉伸后可暴露在辐射下。通过暴露在辐射下,可以为产物多层膜提供改进的耐热性和机械强度。由于其适度交联作用,暴露在辐射下可表现出提供改进的拉伸成膜性和改进的耐热性的作用。在本发明中,可以使用已知辐射,如 α -射线、 β -射线、电子束、 γ -射线或 X 射线。为了提供充足程度的交联作用,电子束和 γ -射线是优选的,考虑到操作设施和制造目标多层膜时的高加工容量,电子束特别优选。

[0077] 可以根据其目的,如所需交联程度适当设定上述辐射暴露条件。例如,优选在 150-500 千伏范围内的加速电压下实施电子束暴露以提供 10-200 kGy (kilo-gray) 的吸收剂量或以 0.05 - 3 kGy/小时的剂量速率实施 γ -射线暴露以提供 10-200 kGy 的吸收剂量。

[0078] 也可以对本发明的拉伸取向多层膜的内表面或 / 和外表面施以电晕放电处理、等离子体处理或火焰处理。

[0079] 如上所述制成的本发明的用于深拉的热收缩性多层膜表现出特有的拉伸和热收缩特性,包括:在拉伸试验中在 100°C 下测得的在 100% 伸长率下的拉伸应力,包括在纵向(MD)和横向(TD)至少之一上 3 - 22 MPa,优选 5 - 20 MPa,更优选 5 - 18 MPa 以及 MD 与 TD 平均值为 3 - 20 MPa;和在 MD 和 TD 上各 3 至 20%,优选 5-15% 的在 90°C 热水中的收缩率。如果 MD 和 TD 中的上述应力过大,产生较差的深拉性,在过小应力下,深拉后的

膜容易具有不足强度。

[0080] 本发明的热收缩性多层膜的高度深拉性可通过使用具有 155 毫米(长边) × 125 毫米(短边)和可变深度的指定矩形开口形状的几个模具对样品膜施以深拉成形的试验表征,并由至少 60 毫米,优选至少 80 毫米,更优选 90 毫米或更大的允许深拉(由不超过 5% 的膜破损率指示)的最大拉伸深度(D;从开口位到最深模具底部的深度),和至少 0.70,优选至少 0.75,更优选 0.80 或更大的作为最大拉伸深度(D)与模具的短边长度(L)之间的比率确定的短边基础拉伸比(D/L)表示,并进一步由至少 2.8,优选至少 3.0,更优选 3.2 或更大的通过允许深拉的最深模具的内表面积与模具开口面积之间的比率确定的最大(面积基础)拉伸比表示。

[0081] [实施例]

[0082] 下面基于实施例和对比例更具体描述本发明。但应该指出,这些实施例不限制本发明的范围。本文所述的一些物理性质基于根据下列方法测得的值。

[0083] 1. 热水收缩率

[0084] 样品膜——在其上在纵向(MD)和与纵向垂直的横向(TD)上各作出相距 10 厘米的标记——在调节为 90°C 的热水中浸渍 10 秒,然后从中取出,接着立即在室温水内冷却。此后,测量标记之间的距离并以 10 厘米原始距离的百分比标示距离的减小。对来自各产物膜的 5 个样品膜(n=5)施以上述测量,标出 MD 和 TD 各自上的百分比平均值。

[0085] 2. 深拉性

[0086] 将产物管型膜切成 425 毫米宽,并通过使用深拉真空包装机(“R250”, Multivac GmbH 制造)和具有 155 毫米(长边) × 125 毫米(短边)的矩形开口形状的模具以及形成 30 毫米半径的半圆形底角的插件的深拉试验评估深拉性,在 110°C 的成形温度、1.5 秒加热时间、2.0 秒成形时间和 0.4 秒空气压施加时间的条件下进行深拉成形。在以 5 毫米为增量从 60 毫米连续增加模具深度的同时重复拉伸试验以测量允许膜破损率不超过 5% 的最大拉伸深度(D)(使用 20 个样品(n=20)的结果)。

[0087] 作为深拉性的其它量度,使用“最大(面积基础)拉伸比”和“短边基础拉伸比(D/L)”。“最大(面积基础)拉伸比”和“短边基础拉伸比(D/L)”在具有更大值时分别代表更好的深拉性。

[0088] 还根据下列标准基于深拉后的膜样品的外观评估深拉性:

[0089] A: 深拉后的膜契合模具并表现出良好透明度,

[0090] B: 深拉后的膜契合模具,但在角处表现出轻微发白,

[0091] C: 样品膜在 60 毫米最小拉伸深度下的拉伸成形过程中造成破裂。

[0092] 3. 高温拉伸性质

[0093] 产物多层膜沿纵向(MD)和横向(TD)切割以提供宽度各 10 毫米的样品膜条,并在通用拉伸试验机(“Tensilon RTM-100”, K.K. Orientec 制造)上以 50 毫米夹钳间距固定各样品膜条,接着使加热至 100°C 的加热块接触到样品膜上 2 秒,并释放加热块。此后立即以 500 毫米/分钟的十字头速度开始拉伸试验以测量用于评估高温拉伸特性的在 100% 伸长率下的拉伸应力。该试验对一个样品在 23°C 和 50 %RH 的环境中进行 5 次(n=5)。在纵向和横向上各测量在 100% 伸长率下的平均拉伸应力。

[0094] 4. 深拉后的热收缩性

[0095] 根据下列方式评估通过以其最大拉伸深度拉伸形成的拉伸膜的热收缩性。

[0096] 使用深拉真空包装机(“R250”, Multivac GmbH 制造)和具有 155 毫米(长边)×125 毫米(短边)的矩形开口形状和最大深度的模具以及形成 30 毫米半径的半圆形底角的插件在 110℃的成形温度、1.5 秒加热时间、2.0 秒成形时间和 0.4 秒空气压施加时间的条件下制造底膜。对由此形成的底膜和顶膜(通过下述对比例形成的膜)施以真空成形和密封以形成深拉包装产品。

[0097] 根据下列标准评估通过深拉形成的膜的底部的热收缩性：

[0098] A：该膜在纵向和横向上都表现出至少 25 % 的在 90℃下的热水收缩性，因此表现出在实践中足够的热收缩性。

[0099] 5. 拉伸成膜性

[0100] 根据下列标准评估实施例和对比例中获得的膜的拉伸成膜性。顺带提及，厚度波动(%)如下计算： $[(\text{膜的最大厚度} - \text{最小厚度}) / (\text{膜的平均厚度})] \times 100$ 。

[0101] A：卷绕后的膜表现出 35% 或更小的厚度波动，因此表现出良好生产率。

[0102] B：卷绕后的膜表现出 40% 或更大的大厚度波动，造成深拉性的大波动并表现出不足的机械性质，因此不实际适用。

[0103] C：无法通过拉伸提供膜。

[0104] <膜制造实施例>

[0105] 接着，下面阐述根据实施例和对比例的热收缩性多层膜的制造的一些实施例。下面与它们的含量、商品名和制造商一起概述本文所述的实施例中所用的树脂(由它们的缩写标示)。

[0106] [所用树脂]

[0107] Ny-1：尼龙 6；“ULTRAMID B40L”，BASF A.G. 制造；

[0108] $d(\text{密度}) = 1.13 \text{ g/cm}^3$ ，熔点 = 220℃，相对粘度(在 96% H_2SO_4 中) = 4.0，

[0109] Ny-2：尼龙 6I-6T 共聚物；“GRIVORY G21”，EMS GmbH 制造； T_g (玻璃化转变点) = 125℃， $MI = 25 \text{ cc/10 min.}$ (在 275℃，5kg 下)， $d = 1.18 \text{ g/cm}^3$ ，

[0110] Ny-3：尼龙 6-66 共聚物；“UBE Nylon5034B”，Ube Industries, Ltd. 制造； $d = 1.14 \text{ g/cm}^3$ ，熔点 = 192℃，相对粘度(在 98% H_2SO_4 中) = 4.4，

[0111] PET：对苯二甲酸乙二醇酯-间苯二甲酸乙二醇酯共聚物(包含 12 摩尔% 间苯二甲酸酯和 88 摩尔% 对苯二甲酸酯)；“BELLPET IFG-8L”，Bell Polyester Products, Inc. 制造。

[0112] EVOH：皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(乙烯含量 = 48 摩尔%)；“EVAL EPG156B”，Kuraray K.K. 制造；熔体流速(MFR) = 6.5 g/10 min.

[0113] VLDPE：乙烯-己烯-1 共聚物， $d = 0.908 \text{ g/cm}^3$ ；“Attane 4404G”，Dow Chemical co. 制造

[0114] LLDPE：乙烯-辛烯共聚物， $d = 0.916 \text{ g/cm}^3$ ；“MORETEC 0238CN”，Idemitsu Sekiyu Kagaku K.K. 制造；MFR = 2.0 g/10 min.

[0115] mod-VL：粘合剂聚乙烯(用不饱和羧酸改性的极低密度聚乙烯)；“ADMER SF730”，Mitsui Kagaku K.K. 制造；MFR = 2.7 g/10 min.

[0116] (实施例 1)

[0117] 通过使用具有大致如图 1 中所示的布置的装置,通过分别经多个挤出机 1(仅显示一个)挤出各树脂并将熔融树脂引入环形模头 2 从而以下述次序熔体粘合各层,共挤出具有 PET(3) / mod-VL(3) / Ny-1+Ny-2=60+40 重量%-混合物 (30) / EVOH(7) / mod-VL(3) / VLDPE (44) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)的管状层合产品(型坯)。通过水浴 4 将从模头 2 中挤出的熔融型坯 3 冷却至大约 25°C 以形成平管材 3a。然后,使平管材 3a 经过在 86°C 下的温水浴 6 并形成泡形管型膜 3c,其随后通过充气法以在纵向(MD)上 2.2 倍和在横向(TD)上 2.4 倍的比率双向拉伸,同时用来自空气环 9 的 20-25°C 的冷却空气冷却。然后,将双向拉伸膜 3d 导入 3 米长的热处理管 12 中以形成泡形管型膜 3e,其随后用蒸汽吹送口 13 吹出的 85°C 蒸汽热处理大约 7 秒,同时在 MD 方向松弛(收缩) 25% 和在 TD 方向松弛 25%,由此提供双向拉伸膜(热收缩性多层膜) 3f。由此获得的多层膜表现出 450 毫米的平折宽度(layer-flat width)和 90 微米的厚度。

[0118] 由此获得的多层膜的层合结构、膜制造(拉伸-松弛)条件、物理性质和深拉性能与其它实施例和对比例中获得的多层膜的那些一起显示在表 1 和 2 中。

[0119] (实施例 2)

[0120] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 的 Ny-1+Ny-2 混合物的混合比换成 Ny-1+Ny-2 = 65 +35 重量% 混合物。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0121] (实施例 3)

[0122] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 的 Ny-1+Ny-2 混合物的混合比换成 Ny-1+Ny-2 = 70+30 重量% 混合物。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0123] (实施例 4)

[0124] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 中的层状结构换成 PET(6) / mod-VL(3) / Ny-1+Ny-2=60+40 重量%-混合物 (39) / EVOH(7) / mod-VL(3) / VLDPE (72) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比),并将拉伸温度换成 88°C。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 130 微米的厚度。

[0125] (实施例 5)

[0126] 以与实施例 4 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 4 中的层状结构换成 PET(7) / mod-VL(4) / Ny-1+Ny-2=60+40 重量%-混合物 (48) / EVOH(9) / mod-VL(4) / VLDPE (88) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 160 微米的厚度。

[0127] (实施例 6)

[0128] 以与实施例 5 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 中的 VLDPE 换成 LLDPE,并将拉伸温度换成 90°C。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 160 微米的厚度。

[0129] (实施例 7)

[0130] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 中的平管材 3a 的平折宽度换成 231 毫米,并将拉伸比换成在 MD 上为 2.4 和在 TD 上为 2.6。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0131] (实施例 8)

[0132] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 中的 Ny-1 换成 Ny-3 (即 Ny-1+Ny-2 混合物换成 Ny-3+Ny-2 混合物)。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0133] (实施例 9)

[0134] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 中的 PET 换成 LLDPE。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0135] (实施例 10)

[0136] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将实施例 1 中的 PET 换成 Ny-3。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0137] (对比例 1)

[0138] 通过使用与实施例 1 中所用的相同的装置,通过分别经多个挤出机 1 挤出各树脂并将熔融树脂引入环形模头 2 从而以下述次序熔体粘合各层,共挤出具有 PET(3) / mod-VL(3) / Ny-1+Ny-2=70+30 重量 % 混合物 (26) / EVOH(7) / mod-VL(3) / VLDPE (48) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)的管状层合产品(型坯)。通过水浴 4 将从模头 2 中挤出的熔融型坯 3 冷却至大约 25°C 以形成平管材 3a。然后,使平管材 3a 经过在 88°C 下的温水浴 6 并形成泡形管型膜 3c,其随后通过充气法以在纵向(MD)上 2.6 倍和在横向(TD)中 2.9 倍的比率双向拉伸,同时用来自空气环 9 的 20-25°C 的冷却空气冷却。然后,将双向拉伸膜 3d 导入 3 米长的热处理管 12 中以形成泡形管型膜 3e,其随后用蒸汽吹送口 13 吹出的 85°C 蒸汽热处理大约 7 秒,同时在 MD 方向松弛(收缩)25% 和在 TD 方向松弛 25%,由此提供双向拉伸膜(热收缩性多层膜)3f。由此获得的多层膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0139] (对比例 2)

[0140] 通过使用与实施例 1 中所用的相同的装置,通过分别经多个挤出机 1 (仅显示一个)挤出各树脂并将熔融树脂引入环形模头 2 从而以下述次序熔体粘合各层,共挤出具有 PET(2) / mod-VL(1.5) / Ny-1+Ny-2=70+30 重量 % 混合物 (14) / EVOH(4) / mod-VL(1.5) / VLDPE (17) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)的管状层合产品(型坯)。通过水浴 4 将从模头 2 中挤出的熔融型坯 3 冷却至大约 25°C 以形成平管材 3a。然后,使平管材 3a 经过在 88°C 下的温水浴 6 并形成泡形管型膜 3c,其随后通过充气法以在纵向(MD)上 2.7 倍和在横向(TD)上 3.0 倍的比率双向拉伸,同时用来自空气环 9 的 20-25°C 的冷却空气冷却。然后,将双向拉伸膜 3d 导入 3 米长的热处理管 12 中以形成泡形管型膜 3e,其随后用蒸汽吹送口 13 吹出的 70°C 蒸汽热处理大约 4.5 秒,同时在 MD 方向松弛(收缩)10% 和在 TD 方向松弛 10%,由此提供双向拉伸膜(热收缩性多层膜)3f。由此获得的多层膜表现出 450 毫米的平折宽度和 40 微米的厚度。

[0141] (对比例 3)

[0142] 以与对比例 2 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将层状结构换成 PET(3) / mod-VL(3) / Ny-1+Ny-2=70+30 重量 % 混合物 (30) / EVOH(7) / mod-VL(3) / VLDPE (44) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0143] (对比例 4)

[0144] 以与对比例 2 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将层状结构换成 PET(1.5) / mod-VL(1.5) / Ny-3 (8) / EVOH(5) / mod-VL(1.5) / LLDPE (21) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比),并将拉伸比换成在 MD 方向上 2.9 倍和在 TD 方向上 3.0 倍。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 38.5 微米的厚度。

[0145] (对比例 5)

[0146] 以与实施例 1 中相同的方式尝试制造双向拉伸膜,只是将 Ny-1+Ny-2 混合物的混合比换成 Ny-1+Ny-2=50+50 重量 % 混合物,由此在拉伸膜成形过程中发生膜破裂以致膜卷绕变得不可能。

[0147] (对比例 6)

[0148] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将 Ny-1+Ny-2 混合物的混合比换成 Ny-1+Ny-2=80+20 重量 % 混合物。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度,而该膜表现出 40% 或更大的厚度波动、差卷绕状态以及性质波动,因此缺乏商品价值。

[0149] (对比例 7)

[0150] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将 Ny-1+Ny-2 混合物的混合比换成 Ny-1+Ny-2=70+30 重量 % 混合物,并将实施例 1 中的层状结构换成 PET(3) / mod-VL(3) / Ny-1+Ny-2=70+30 重量 % 混合物 (22) / EVOH(7) / mod-VL(3) / VLDPE (52) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度,而该膜表现出 40% 或更大的厚度波动、差卷绕状态以及性质波动,因此缺乏商品价值。

[0151] (对比例 8)

[0152] 根据专利文献 1 的实施例 10 的方法制备热收缩性多层膜,该方法被认为在专利文献 1 的实施例中最接近本发明的方法。更具体地,通过使用具有大致如图 1 中所示的布置的装置,通过分别经多个挤出机 1 (仅显示一个)挤出各树脂并将熔融树脂引入环形模头 2 从而以下述次序熔体粘合各层,共挤出具有 PET (3)/mod-VL (3)/ Ny-1+Ny-2=70+30 重量 % 混合物 (23)/EVOH (4)/mod-VL (3)/VLDPE (54) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)的管状层合产品(型坯)。通过水浴 4 将从模头 2 中挤出的熔融型坯 3 冷却至大约 16°C 以形成平管材 3a。然后,使平管材 3a 经过在 87°C 下的温水浴 6 并形成泡形管型膜 3c,其随后通过充气法以在 MD 上 2.7 倍和在 TD 上 3.0 倍的比率双向拉伸,同时用来自空气环 9 的 15-20°C 的冷却空气冷却。然后,将双向拉伸膜 3d 导入 2 米长的热处理管 12 中以形成泡形管型膜 3e,其随后用蒸汽吹送口 13 吹出的 87°C 蒸汽热处理 7 秒,同时在 MD 方向松弛 20% 和在 TD 方向松弛 20%,由此提供热处理后的管型膜(热收缩性多层膜)3f。由此获得的多层膜表现出 490 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度。

[0153] (对比例 9)

[0154] 根据专利文献 2 的实施例 14 的方法制备热收缩性多层膜,该方法被认为在专利文献 2 的实施例中最接近本发明的方法。更具体地,通过使用具有大致如图 1 中所示的布置的装置,通过分别经多个挤出机 1 (仅显示一个)挤出各树脂并将熔融树脂引入环形模头 2 从而以下述次序熔体粘合各层,共挤出具有 PET (3)/mod-VL (2)/NY-3 (16)/EVOH (8)/

mod-VL (2)/LLDPE (40) 的从外层到内层的层状结构(在括号中指出各层的厚度比)的管状层合产品(型坯)。通过水浴 4 将从模头 2 中挤出的熔融型坯 3 冷却至大约 10-18°C 以形成平管材 3a。然后,使平管材 3a 经过在 92°C 下的温水浴 6 并形成泡形管型膜 3c,其随后通过充气法以在 MD 上 3.2 倍和在 TD 上 3.2 倍的比率双向拉伸,同时用来自空气环 9 的 15-20°C 的冷却空气冷却。然后,将双向拉伸膜 3d 导入 2 米长的热处理管 12 中以形成泡形管型膜 3e,其随后用蒸汽吹送口 13 吹出的 90°C 蒸汽热处理 7 秒,同时在 MD 方向松弛 30% 和在 TD 方向松弛 32%,由此提供双向拉伸膜(热收缩性多层膜)3f。由此获得的多层膜表现出 490 毫米的平折宽度和 71 微米的厚度。

[0155] (对比例 10)

[0156] 以与实施例 1 中相同的方式制备双向拉伸膜,只是将拉伸比换成在 MD 方向上 2.0 倍和在 TD 方向中 2.0 倍。由此获得的双向拉伸膜表现出 450 毫米的平折宽度和 90 微米的厚度,而该膜表现出 40% 或更大的厚度波动、差卷绕状态以及性质波动,因此缺乏商品价值。

[0157] 上述实施例和对比例中制成的双向拉伸多层膜的层合结构、膜制造(拉伸-松弛)条件、物理性质和深拉性能显示在下示表 1 和 2 中。

[0158]

[表1]
[表1] 实施例

实施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
膜的材料和结构										
第一层(厚度 [μ m])	PET (3)	PET (3)	PET (3)	PET (6)	PET (7)	PET (7)	PET (3)	PET (3)	LLDPE (3)	Ny-3 (3)
第二层(厚度 [μ m])	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (4)	mod-VL (4)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)
第三层(厚度 [μ m])	Ny-1+Ny-2 (30) =60+40wt%	Ny-1+Ny-2 (30) =65+35wt%	Ny-1+Ny-2 (30) =70+30wt%	Ny-1+Ny-2 (39) =60+40wt%	Ny-1+Ny-2 (48) =60+40wt%	Ny-1+Ny-2 (48) =60+40wt%	Ny-1+Ny-2 (30) =60+40wt%	Ny-3+Ny-2 (30) =60+40wt%	Ny-1+Ny-2 (30) =60+40wt%	Ny-1+Ny-2 (30) =60+40wt%
第四层(厚度 [μ m])	EVOH (7)	EVOH (7)	EVOH (7)	EVOH (7)	EVOH (9)	EVOH (9)	EVOH (7)	EVOH (7)	EVOH (7)	EVOH (7)
第五层(厚度 [μ m])	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (4)	mod-VL (4)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)
第六层(厚度 [μ m])	VLDPE (44)	VLDPE (44)	VLDPE (44)	VLDPE (72)	VLDPE (88)	VLDPE (88)	VLDPE (44)	VLDPE (44)	VLDPE (44)	VLDPE (44)
总厚度 [μ m]	90	90	90	130	160	160	90	90	90	90
尼龙层厚度比 [-]	0.33	0.33	0.33	0.30	0.30	0.30	0.33	0.33	0.33	0.33
拉伸温度 [°C]	86	86	86	88	88	90	86	86	86	86
拉伸比 MD/TD [-]	2.2/2.4	2.2/2.4	2.4/2.4	2.2/2.4	2.2/2.4	2.2/2.4	2.4/2.6	2.2/2.4	2.2/2.4	2.2/2.4
拉伸成膜性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
松弛温度 [°C]	85	85	85	83	83	80	85	85	85	85
松弛率 MD/TD [%]	25/25	25/25	25/25	22/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25	25/25
90°C下的热收缩率										
MD/TD [%]	12/12	11/11	12/12	17/18	13/15	11/14	12/13	14/15	11/13	11/12
拉伸性质										
MD/TD										
断裂拉伸应力 [MPa]	74.0/76.0	76.3/78.2	75.8/79.5	60.5/65.9	45.7/47.2	65.5/54.6	72.2/79.1	71.0/73.2	69.0/71.4	72.5/74.0
断裂伸长率 [%]	292/310	305/313	281/291	318/272	281/264	407/316	269/217	303/321	298/318	288/312

[0159]

高温拉伸性质 在 100°C 下加热 2 秒后 100%-伸长率下的应力 (MD/TD)[MPa] 深拉性	14.4/18.6	A	105	3.50	0.84	A	14.4/18.6	A	105	3.50	0.84	A	14.4/18.6	A	105	3.50	0.84	A
最大拉伸深度 (D) [mm]	13.5/18.3	A	100	3.23	0.80	A	13.5/18.3	A	100	3.23	0.80	A	13.5/18.3	A	100	3.23	0.80	A
面积基础最大拉伸比 I-I	18.0/21.8	A	95	3.23	0.76	A	18.0/21.8	A	95	3.23	0.76	A	18.0/21.8	A	95	3.23	0.76	A
短边基础拉伸比(D/L) 拉伸后的热收缩性	7.9/10.7	A	105	3.50	0.84	A	7.9/10.7	A	105	3.50	0.84	A	7.9/10.7	A	105	3.50	0.84	A
	6.3/10.3	A	105	3.50	0.84	A	6.3/10.3	A	105	3.50	0.84	A	6.3/10.3	A	105	3.50	0.84	A
	8.7/10.8	A	105	3.50	0.84	A	8.7/10.8	A	105	3.50	0.84	A	8.7/10.8	A	105	3.50	0.84	A
	15.6/21.5	A	100	3.36	0.80	A	15.6/21.5	A	100	3.36	0.80	A	15.6/21.5	A	100	3.36	0.80	A
	13.4/16.6	A	105	3.50	0.84	A	13.4/16.6	A	105	3.50	0.84	A	13.4/16.6	A	105	3.50	0.84	A
	13.4/17.6	A	105	3.50	0.84	A	13.4/17.6	A	105	3.50	0.84	A	13.4/17.6	A	105	3.50	0.84	A
	14.0/18.4	A	105	3.50	0.84	A	14.0/18.4	A	105	3.50	0.84	A	14.0/18.4	A	105	3.50	0.84	A

[0160]

[表2]
[表2] 对比例

实施例 No.	对比 1	对比 2	对比 3	对比 4	对比 5	对比 6	对比 7	对比 8	对比 9	对比 10
膜的材料和结构										
第一层(厚度 [μ m])	PET (3) mod-VL (3)	PET (2) mod-VL (1.5)	PET (3) mod-VL (3)	PET (1.5) mod-VL (1.5)	PET (3) mod-VL (3)	PET (3) mod-VL (3)	PET (3) mod-VL (3)	PET (3) mod-VL (3)	PET (3) mod-VL (2)	PET (3) mod-VL (3)
第二层(厚度 [μ m])	Ny-1+Ny-2 (26) =70+30wt%	Ny-1+Ny-2 (14) =70+30wt%	Ny-1+Ny-2 (30) =70+30wt%	Ny-3 (8)	Ny-1+Ny-2 (30) =50+50wt%	Ny-1+Ny-2 (30) =80+20wt%	Ny-1+Ny-2 (22) =70+30wt%	Ny-1+Ny-2 (23) =70+30wt%	Ny-3(16)	Ny-1+Ny-2 (30) =60+40wt%
第三层(厚度 [μ m])	EVOH (7)	EVOH (4)	EVOH (7)	EVOH (5)	EVOH (7)	EVOH (7)	EVOH (7)	EVOH (4)	EVOH (8)	EVOH (7)
第四层(厚度 [μ m])	mod-VL (3)	mod-VL (1.5)	mod-VL (3)	mod-VL (1.5)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (3)	mod-VL (2)	mod-VL (3)
第五层(厚度 [μ m])	VLDPE (48)	VLDPE (17)	VLDPE (44)	LLDPE (21)	VLDPE (44)	VLDPE (44)	VLDPE (52)	VLDPE (54)	LLDPE (40)	VLDPE (44)
总厚度 [μ m]	90	40	90	38.5	90	90	90	90	71	90
尼龙层厚度比 [-]	0.29	0.35	0.35	0.21	0.33	0.33	0.24	0.26	0.23	0.33
拉伸温度 [°C]	88	88	88	88	86	86	86	87	92	86
拉伸比 MD/TD [-]	2.6/2.9	2.7/3.0	2.7/3.0	2.9/3.0	2.2/2.4	2.2/2.4	2.2/2.4	2.7/3.0	3.2/3.2	2.0/2.0
拉伸成膜性	A	A	A	A	C	B	B	A	A	B
松弛温度 [°C]	85	70	70	70	85	85	85	87	95	85
松弛率 MD/TD [%]	25/25	10/10	10/10	10/10	25/25	25/25	25/25	20/20	30/32	25/25
90°C下的热收缩率										
MD/TD [%]	11/11	35/40	33/38	28/32	-/-	-/-	-/-	9/12	3/5	-/-
拉伸性质										
MD/TD										
断裂拉伸应力 [MPa]	83.5/83.0	150/135	141/128	88/83				88.0/86.2	104/98	
断裂伸长率 [%]	231/194	173/132	168/135	138/110				220/173	226/225	

[0161]

高温拉伸性质 在 100°C 下加热 2 秒后 100%-伸长率下的应力 (MD/TD)(MPa)	22.8/31.6	71.6/96.9	68.8/88.9	63.3/73.4	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	-/-	24.7/33.7	29.5/29.8	-/-
深拉性	B	C	C	C	-	-	-	-	-	-	B	B	-
最大拉伸深度 (D) [mm]	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	70	-
面积基础最大拉伸比 [-]	2.68	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.54	2.54	-
短边基础拉伸比(D/L)	0.61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.56	0.56	-
拉伸后的热收缩性	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A	-

[0162] 工业适用性

[0163] 从上表 1 和 2 中所示的结果清楚看出,根据本发明的方法——其中对包括包含极

其限定组成的聚酰胺树脂的中间层的管状层合材料(型坯)施以包括以极其有限的拉伸比和松弛比为特征的双向拉伸和松弛的充气工艺,提供与常规产品相比具有以最大拉伸深度、面积基础最大拉伸比和短边基础拉伸比的显著提高为代表的高度深拉性的用于深拉的聚酰胺树脂基热收缩性多层膜。

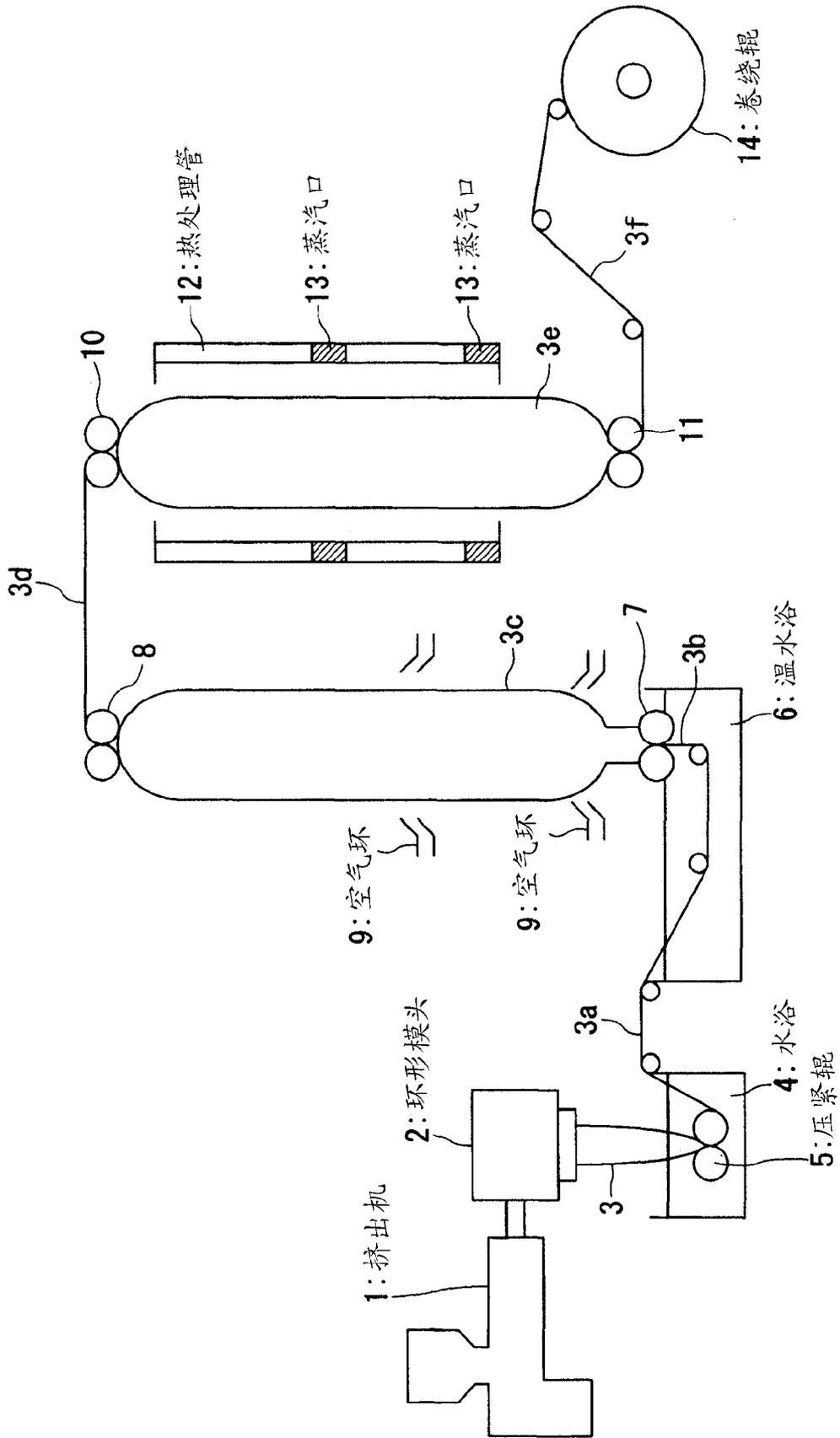


图 1