

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/08

B32B 27/32

B32B 27/34

B32B 27/36

B29C 61/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01138568.5

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207143C

[22] 申请日 2001.9.26 [21] 申请号 01138568.5

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 26 [33] JP [31] 291655/2000

[71] 专利权人 吴羽化学工业株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 上山隆久 伊藤忠良

审查员 陈秀娟

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

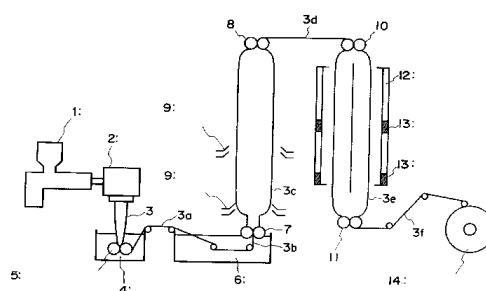
代理人 黄淑辉

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 1 页

[54] 发明名称 热收缩性多层薄膜

[57] 摘要

使一种聚酰胺树脂基的热收缩性多层薄膜高度满足包装材料、尤其是食品包装材料所需的各种性能，特别是使其表现出极高程度的热收缩性。该多层薄膜含有至少三层，包括含有聚酯树脂或聚烯烃树脂的外表层(a)；含有由 85-60wt% 的脂族聚酰胺树脂与 15-40wt% 的芳族共聚酰胺树脂构成的混合物的中同层(b)，其中该芳族共聚酰胺树脂是脂族二胺/间苯二酸与脂族二胺/对苯二酸的共聚物；以及主要包含一种密度低于 0.915 的乙烯与 α -烯烃的共聚物的内表层(c)。该热收缩性多层薄膜经过了双轴向拉伸，然后进行了热处理，以使其 80℃ 时的热水收缩性在纵向/横向上至少各为 30%，且在纵向/横向的至少一个方向上至少为 35%。



1. 一种热收缩性多层薄膜，它含有至少三层，包括由热塑性树脂形成的外表层(a)、由聚酰胺树脂形成的中间层(b)、以及由可热合树脂形成的内表层(c)；其中

形成外表层(a)的热塑性树脂包括聚酯树脂或聚烯烃树脂，

形成中间层(b)的聚酰胺树脂包括85-60wt%的脂族聚酰胺树脂与15-40wt%的芳族共聚酰胺树脂的混合物，该芳族共聚酰胺树脂是脂族二胺/间苯二酸与脂族二胺/对苯二酸的共聚物，

形成内表层(c)的可热合树脂主要包含一种密度低于 0.915g/cm^3 的乙烯与 α -烯烃的共聚物，以及

该热收缩性多层薄膜经过了双轴向拉伸，然后进行了热处理，以使其 80°C 时的热水收缩性在纵向/横向上至少各为 30%，且在纵向/横向的至少一个方向上至少为 35%。

2. 如权利要求 1 的多层薄膜，其中内表层(c)主要包含一种密度为 $0.890\text{-}0.910\text{g/cm}^3$ 的乙烯与 α -烯烃的共聚物。

3. 如权利要求 1 的多层薄膜，其中内表层(c)的厚度为 $10\text{-}80\mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜，其中该多层薄膜于 160°C 的干热收缩性在至少一个方向上至少为 35%。

5. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜，其中该多层薄膜于 90°C 的热水收缩性在至少一个方向上至少为 40%。

6. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜，其中该多层薄膜在 23°C 和 50% 相对湿度的环境中放置两周后，其尺寸变化特征为在纵向/横向上均至多为 5%。

7. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜，其中中间层(b)中的芳族共聚酰胺树脂包括一种由含有 40-98mol% 的间苯二酸和 2-60mol% 的对苯二酸的酸成分与含有 50-100mol% 的六亚甲基二胺和 0-50mol% 的双(对氨基环己基)甲烷的二胺成分所形成的共聚物。

8. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜，其中中间层(b)中的脂族聚酰胺树脂是一种脂族聚酰胺共聚物。

9. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜，其中该多层薄膜是管状的。

10. 如权利要求 9 的多层薄膜, 其中该多层薄膜的平折宽度低于 400mm。
11. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜, 其中外表层(a)含有聚酯树脂。
12. 如权利要求 1-3 中任一项的多层薄膜, 其中该多层薄膜还包括一个含有阻气性树脂的中间层(d)。
13. 如权利要求 12 的多层薄膜, 其中阻气性树脂包括乙烯-乙烯基醇共聚物。
14. 如权利要求 12 的多层薄膜, 其中阻气性树脂包括乙烯-乙烯基醇共聚物与经过预处理的聚酰胺树脂的混合物。

热收缩性多层薄膜

发明领域及相关技术

本发明涉及一种适于作为热收缩性包装材料的收缩性多层薄膜，它有至少三层，包括由热塑性树脂形成的外表层(a)、由聚酰胺树脂形成的中间层(b)、以及由可热合树脂形成的内表层(c)。

迄今为止，以下方法已被广泛地用作包括食物（如生肉、火腿和香肠）和其他产品在内的内含物的包装及处理方法：由收缩性多层薄膜形成一个诸如袋或盒之类的罩，然后将该内含物装入罩中，或者在由收缩性多层薄膜形成罩的同时自动地包装该内含物本身或是盛有该内含物的盘。

作为用于这种用途的收缩性薄膜，迄今已提出了许多以聚酰胺树脂作为主要树脂的薄膜，包括如使用了下述聚酰胺树脂成分的收缩性聚酰胺薄膜，该聚酰胺树脂成分含有芳族共聚酰胺树脂和脂族聚酰胺树脂（日本专利申请未审公开 JP-A 62-41261），所述的芳族共聚酰胺树脂是脂族二胺/间苯二酸与脂族二胺/对苯二酸的共聚物；以及下述的双轴向拉伸层合薄膜或收缩性多层薄膜，它们包括一个含有聚酯树脂的（外）表层、一个含有聚酰胺树脂的中间层和一个含有聚烯烃的热合层（与 USP No. 5, 336, 549 相应的 JP-A 4-99621 以及与 WO 99/55528 相应的 JP-A 11-300914）。这些包装用薄膜在达到各自的预期性能方面是成功的。

但是，包装用薄膜需要不同的性能，包括如下述的(a)到(g)。

(a)首先，包装用薄膜需要有足以包装内含物的强度，并提供具有良好外观的表层以使顾客能透过它看到美观的内含物。为了改进该外观，普遍在对内含物包装后使薄膜热收缩。为此，薄膜最好应具有尽可能大的热收缩性。在这方面，经双轴向拉伸的聚酰胺树脂基薄膜具有优异的强度和大的热收缩性，而且上述热收缩性薄膜均具有聚酰胺树脂的性能优点。然而，单层聚酰胺树脂无法满足包装用薄膜的许多其他性能要求。

(b)例如，在对内含物进行包装后，许多情况下都采用热合法来密封包装薄膜，而聚酰胺树脂一般不具有良好的热合性。因此，在聚酰胺树脂层的内侧布置

了一层含有可热合树脂的内表层。

(c)在用吸湿性聚酰胺树脂层构成外表层的情况下，该表层会在用热水收缩时吸收水或吸收大气中的水分，从而在已包装产品被冷冻或被冷藏时导致聚酰胺树脂层强度降低。尤其是在冷冻的情况下，聚酰胺树脂表层中吸收的水分被冻结，从而降低了它的强度。因此，优选在聚酰胺树脂层的外侧布置一层不透湿的或仅具有低透湿性的热塑性树脂层。

(d)聚酰胺树脂具有一定程度的阻气性，但除了聚酰胺树脂层外优选再布置一个阻气性树脂层，用以包装那些极不希望降解的内含物。

(e)当使用以上(b)-(d)中所述的附加层时，都会使由单层聚酰胺树脂构成的薄膜经双轴向拉伸后的良好热收缩性有所下降。

(f)经双轴向拉伸而被赋予热收缩性的薄膜容易在其被储存直至后来被用于包装期间或当其被加热到至多 50℃ 时引起一定程度的收缩，因而导致起皱或尺寸改变。这不仅容易损坏产品薄膜的外观，而且会给自动包装步骤带来困难。为了消除这些困难，可进行如下的热处理（为了松弛或热定型）：根据需要将双轴向拉伸后的薄膜保持在 60-80℃。然而这种热处理也使薄膜在双轴向拉伸后的热收缩性降低。

(g)作为聚酰胺树脂薄膜的优选双轴向拉伸处理方法，采用的是吹胀法。在吹胀法中，仅有某一范围的吹胀气体压力是工业上可行的和被实际采用的。结果，在形成不同直径的膜泡时，小直径膜泡（例如，平折宽度低于 400mm、尤其是低于 250mm）对薄膜断面施加较大的形变应力，而大直径膜泡对薄膜断面施加较小的形变应力。因此，对于承受着不同的双轴向拉伸应力的宽范围的膜泡（即宽范围的平折宽度）而言，难以产生一种表现出稳定吹胀性能（能形成稳定的吹胀膜泡，并因吹胀的双轴向拉伸作用而获得了高的热收缩性）的层合薄膜结构。

发明概述

因此，本发明的主要目的是提供一种聚酰胺树脂基的热收缩性多层薄膜，它能高度满足上述性能(a)-(g)，并尤其能表现出高度的热收缩性，即便是在热定型之后。

根据我们的研究，发现将含有非常有限的聚酰胺树脂成分的中间层(b)、含有特定的热塑性树脂成分的外表层(a)、以及含有特定的可热合树脂成分的内表

层(c)结合在一起, 并进行适当的双轴向拉伸和热处理步骤, 就可以达到上述目的。

根据以上的认识, 本发明提供了一种热收缩性多层薄膜, 它含有至少三层, 包括由热塑性树脂形成的外表层(a)、由聚酰胺树脂形成的中间层(b)、以及由可热合树脂形成的内表层(c); 其中

形成外表层(a)的热塑性树脂包括聚酯树脂或聚烯烃树脂,

形成中间层(b)的聚酰胺树脂包括85-60wt%的脂族聚酰胺树脂与15-40wt%的芳族共聚酰胺树脂的混合物, 该芳族共聚酰胺树脂是脂族二胺/间苯二酸与脂族二胺/对苯二酸的共聚物,

形成内表层(c)的可热合树脂主要包含一种乙烯与 α -烯烃的共聚物, 该共聚物的密度低于 $0.915(\text{g}/\text{cm}^3)$, 以及

该热收缩性多层薄膜经过了双轴向拉伸, 然后进行了热处理, 以使其 80°C 时的热水收缩性在纵向/横向上至少各为30%, 且在纵向/横向中的至少一个方向上至少为35%。

通过研究以下对本发明的优选实施方案连同附图所进行的描述, 本发明的所有目的、特性和优点将变得更为明了。

附图的简要说明

图1是对适合于生产本发明热收缩性多层薄膜的设备系统的图示说明。

发明详述

本发明的热收缩性多层薄膜含有至少三层, 包括由热塑性树脂形成的外表层(a)、由聚酰胺树脂形成的中间层(b)、以及由可热合树脂形成的内表层(c)。

形成外表层(a)的热塑性树脂选自聚烯烃树脂和聚酯树脂。该热塑性树脂被用来提供一个热塑性树脂层, 它与中间层(b)叠合, 表现出适度的拉伸性并阻止水分渗透到中间层(b)。如上所述, 由聚酰胺树脂形成的外表层(a)可以容易地发挥其热水收缩性, 但却在进行热水收缩时外表层(a)中吸收的水分容易留在其中, 并会在冷冻或冷藏时冻结, 因而引起了被包装产品装载搬运方面的问题, 如多层薄膜的强度下降。

聚烯烃树脂的优选实例可包括: 乙烯- α -烯烃共聚物, 如 VLDPE (线性极低密度聚乙烯) 和 LLDPE (线性低密度聚乙烯); 丙烯-乙烯共聚物、丙烯-乙烯-丁烯-1 共聚物、EVA (乙烯-醋酸乙烯酯共聚物)、EAA (乙烯-丙烯酸共聚物)、EMAA (乙烯-甲基丙烯酸共聚物)、EMA (乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物)、EEA (乙烯-丙烯酸乙酯共聚物)、和 EBA (乙烯-丙烯酸丁酯共聚物)。对于这些聚烯烃树脂的聚合而言, 可以使用已知的聚合催化剂, 如惯用催化剂 (齐格勒-纳塔催化剂) 和单点催化剂 (金属茂催化剂)。构成共聚物的除烯烃外的共聚单体成分优选可占所得 α -烯烃共聚物的至多 20wt%。为了提供一个表现出良好拉伸性的外表层(a), 特别优选使用密度低于 $0.915 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 的乙烯- α -烯烃共聚物。布置一个含有聚烯烃树脂、特别是含有与构成内表层(c)的聚烯烃树脂同类的聚烯烃树脂的外表层(a), 对于形成具有外表层(a)结合到内表层(c)上的包封型密封结构的包装产品来说是有益的。

作为构成外表层(a)的另一类热塑性树脂, 可以使用聚酯树脂 (根据其典型实例, 下文有时将其简写为“PET”)。布置一个含有聚酯树脂的外表层(a)被认为难以靠 $80\text{--}90^\circ\text{C}$ 的较低温度的热水来产生高收缩性, 但是已经发现, 如果将这种含有聚酯树脂的外表层(a)与一种含有特定的芳族共聚酰胺树脂的中间层(b)相结合, 作为本发明的一个特性, 其拉伸性得到了改进, 从而获得了高的热收缩性, 即便是在热定型之后。聚烯烃树脂在诸如透明性、可印刷性和耐热性之类的性能方面是优异的, 并且是特别优选的构成本发明中的外表层(a)的树脂。

形成外表层(a)的聚酯树脂可以是脂族聚酯树脂或芳族聚酯树脂。

任何二羧酸成分均可用来合成聚酯树脂, 只要它们能通过一般方法产生聚酯, 包括作为优选实例的对苯二酸和间苯二酸, 以及还有不饱和脂肪酸的二聚体, 它们也可以两种或更多种结合起来使用。作为合成聚酯树脂用的另一成分的二醇成分的实例可包括: 聚亚烷基二醇, 如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、聚乙二醇和聚四氢呋喃二醇 (polytetra methylene oxide glycol); 1,4-环己烷二甲醇, 以及 2-烷基-1,3-丙二醇。

以上这些中, 优选使用包含芳族二羧酸成分的芳族聚酯树脂, 包括如对苯二酸 (作为二羧酸) 与至多有 10 个碳原子的二醇形成的聚酯, 如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。其特别优选的实例可包括: 用诸如间苯二酸的另一种二羧酸代替一部分对苯二酸, 优选代替至多 30mol% 的对苯二酸, 更优选

代替至多 15mol%的对苯二酸所得到的共聚酯；用诸如 1,4-环己酮二甲醇（例如由 Eastman Kodak Co. 生产的“Kodapak PET #9921”）的另一种二醇代替一部分诸如乙二醇的二醇成分所得到的共聚酯；以及以聚酯作为主要成分的聚酯-聚醚共聚物（例如由主要包含对苯二酸和/或其酯类衍生物的二羧酸成分与主要包含 1,4-丁二醇和四氢呋喃二醇、优选含有 10-15wt%的聚四氢呋喃二醇残余物的二醇成分所形成的聚酯-醚）。也可以使用两种或更多种不同聚酯树脂的混合物。

例如，于 20℃下，在苯酚/四氯乙烷（重量比=6/4）溶剂混合物中进行测量时，形成外表层(a)的聚酯树脂的特性粘度可优选为 0.6-1.2 (dl/g)。在对聚酯树脂的性能无不利影响的范围内，外表层(a)可以含有除聚酯树脂以外的热塑性树脂，例如以热塑性聚氨酯为代表的热塑性弹性体。

本发明中使用的形成中间层(b)的聚酰胺树脂（有时简称为“PA”）包括 85-60wt%的脂族聚酰胺树脂与 15-40wt%的芳族共聚酰胺树脂的混合物，该芳族共聚酰胺树脂是脂族二胺/间苯二酸与脂族二胺/对苯二酸的共聚物（有时称为“尼龙 6I/6T”）。

如果芳族共聚酰胺树脂少于 15wt%，就不可能获得高的热水收缩性—本发明多层薄膜的一个特性。如果芳族共聚酰胺树脂超过了 40wt%，则多层薄膜的可挤塑性和拉伸性变得不足。更具体地说，例如，多层薄膜变脆并易导致在吹胀期间穿孔或在 T-模头拉伸中在夹持部分发生破裂，从而降低了产率。

在本发明中构成中间层(b)的芳族共聚酰胺树脂优选可为一种由含有 40-98mol%的间苯二酸和 2-60mol%的对苯二酸的酸成分与含有 50-100mol%的六亚甲基二胺和 0-50mol%的双(对氨基环己基)甲烷（作为非必需成分）的脂族二胺形成的共聚物。这种芳族共聚酰胺树脂一般是非晶性的，或即便有结晶性，也仅表现出很小的结晶性，因此其熔点是不清晰的。

另一方面，脂族聚酰胺树脂可以包括脂族聚酰胺均聚物和脂族聚酰胺共聚物。该脂族聚酰胺均聚物例如可包括尼龙 6 和尼龙 66。脂族聚酰胺共聚物的实例可包括：尼龙 6/66、尼龙 6/69、尼龙 6/610、尼龙 66/610 和尼龙 6/12。这些脂族聚酰胺树脂可以单独使用或者两种或更多种混合起来使用，例如尼龙 6 与尼龙 6/66 混合，或尼龙 6 与尼龙 66 混合。使用脂族聚酰胺共聚物可以容易地提供稳定的高热水收缩性。以上这些中，尼龙 6/66 和尼龙 6/69 更为优选，因为它们与芳族共聚酰胺树脂有良好的互溶性。

通过使用含有特定比例的脂族聚酰胺树脂和芳族共聚酰胺树脂（脂族二胺/间苯二酸与脂族二胺/对苯二酸的共聚物）的聚酰胺树脂成分，可以用 80-90℃ 的热水获得高的收缩性。

与之相比，当脂族聚酰胺树脂与一种熔点较低的脂族聚酰胺（共）聚合物混合，或与另一种结晶度低的由脂族聚酰胺与芳族聚酰胺形成的共聚物（例如尼龙 66、尼龙 10 与尼龙 MXD6 的三元共聚物）混合时，如果以较高的比例掺入在后成分，则可获得高的热收缩性，但是拉伸性降低了。具体地说，在通过吹胀进行双轴向拉伸时遇到了以下困难：

- 1) 平折宽度低于 250mm 时的拉伸稳定性不足，
- 2) 平折宽度低于 400mm 时无法获得高的热收缩性，以及
- 3) 在 400mm 或更大的大平折宽度下，必须高比例地掺入熔点较低的脂族聚酰胺（共）聚合物或结晶度低的脂族聚酰胺/芳族聚酰胺共聚物。无论哪种情况，都不可能由单一一种聚酰胺树脂组成形成平折宽度遍及整个商业实用范围的热收缩性多层薄膜，因而必须根据对平折宽度的需求量在树脂之间进行转换，这样就不经济地降低了产率。

对本发明而言，提供的热收缩性多层薄膜的平折宽度低于 400mm。

本发明所用的形成内表层(c)的可热合树脂主要包括乙烯与 α -烯烃的共聚物，该共聚物的密度低于 $0.915 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 。

内表层(c)总应包括有热收缩性树脂，但是仅根据热合强度来选择热收缩性树脂则容易得不到理想的高热收缩性。另一方面，在用多层薄膜包装内含物后的室温状态下，以及在使多层薄膜热收缩和对已包装产品进行热灭菌的高温状态下，分别要求除了满足高热收缩性外，还必须满足热合强度和耐热性。内表层(c)必须主要包括有密度低于 $0.915 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 的乙烯- α -烯烃共聚物。本文中，使用术语“主要”意味着内表层(c)可以包含一种由作为主要成分（至少占 55wt%）的这种乙烯共聚物和另一种树脂所构成的混合物，只要能满足高的热收缩性以及合适的热合强度和耐热性即可。

如果乙烯- α -烯烃共聚物的密度为 $0.915 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 或更高，就不能获得理想的高热收缩性。从热合强度和耐热性方面看，优选的是乙烯- α -烯烃共聚物的密度至多为 $0.910 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 且至少为 $0.890 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ ，更优选至少为 $0.902 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 。

乙烯- α -烯烃共聚物可以包括如在单点催化剂（“SSC”）的存在下聚合得到的 SSC-VLDPE 和 SSC-LLDPE，还有普通型的 VLDPE 和 LLDPE。如上所述，使用的

是密度低于 0.915 的这种乙烯- α -烯烃共聚物。如需要,可以两种或更多种混合起来使用。

可用来与这种作为形成内表层(c)的主要树脂的密度低于 0.915(g/cm³)的乙烯- α -烯烃共聚物相混合的另一树脂的实例可包括:其他的乙烯- α -共聚物、EVA、EAA、EMA、EEA 和 EBA。

市售的在单点催化剂的存在下聚合得到的乙烯- α -烯烃共聚物的实例包括按以下商品名称分类的那些产品:“EXACT”(Exxon Co. 生产)、“AFFINITY”和“ELETE”(Dow Chemical Co. 生产)、“U-MERIT”(Ube Kosan K. K. 生产)、“EVOLUE”(Mitsui Kagaku K. K. 生产)、“COLONEL”(Nippon Polychem K. K. 生产)和“HARMOLEX”(Nippon Polyolefin K. K. 生产)。

本发明的多层薄膜可以非必须地包括一个含有阻气性树脂的中间层(d),该阻气性树脂的实例包括:乙烯-乙烯基醇共聚物(即乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的皂化产物,“EVOH”)、聚己二酰间苯撑二甲胺树脂(“尼龙 MXD6”)和芳族共-聚酰胺树脂,它是脂族二胺/间苯二酸与脂族二胺/对苯二酸的共聚物(“尼龙 6I/6T”)。

根据各种包装材料所要求的阻气性程度,这类阻气性树脂可以以混合物的形式使用。具体地说,尼龙 MXD6 和尼龙 6I/6T 可以分别以混合物的形式使用,以产生改进的拉伸性。从可挤塑性和拉伸性方面看,阻气性中间层(d)的厚度优选低于含有聚酰胺树脂的中间层(b)的厚度,且为中间层(b)厚度的约 70%或更低。

如果将 EVOH 与聚酰胺树脂混合以形成这种具有阻气性的中间层(d),则 EVOH 可以容易地产生本发明需要的高热收缩性。这种情况下,聚酰胺树脂容易与 EVOH 反应而发生交联,因而出现了可挤塑性方面的问题,因此可以使用经过预处理(例如使末端官能团失活以阻止其与 EVOH 发生胶凝)的聚酰胺树脂,例如由 Mitsubishi Engineering Plastics K. K. 生产的“NOVAMID ENNYLON”,以及由 EMS Co. 生产的“GRILON CF7”,正如下文的实施例中所用的。另外,在某些情况下,挤出机及模头最好是专门设计的。

如需要,例如,在上述层之间的粘合力不足的情况下,可以布置一个粘合剂树脂层作为中间层。作为这种粘合剂树脂,可以使用含氧的烯烃(共)聚合物。其优选实例可包括:EVA、EEA、EAA、酸改性的聚烯烃(包括烯烃均聚物或共聚物与诸如马来酸和富马酸、这些酸的酸酐、酯或金属盐之类的不饱和羧酸之间的

反应产物, 如酸改性的 VLDPE、酸改性的 LLDPE 和酸改性的 EVA)。特别适于使用的是用诸如马来酸或其酐之类的酸改性的聚烯烃树脂。

可以向任何一个或几个上述层中加入添加剂, 如润滑剂或抗静电剂。润滑剂的优选实例可包括: 山萘酸酰胺、油酸酰胺和芥酸酰胺。这些润滑剂优选以母料的形式加入。优选以足以使相关树脂层中的润滑剂浓度达到 0.05-2wt% 的量加入这种包含 (例如 5-20wt%) 润滑剂的母料。抗静电剂 (如表面活性剂) 的添加比例优选占添加它的树脂层的 0.05-2wt%, 更优选 0.1-1wt%。

以下列出了本发明热收缩性多层薄膜的层结构的优选实例。但这些并不是穷举。

- (1) 聚酯树脂/粘合剂树脂/聚酰胺树脂/粘合剂树脂/可热合树脂,
- (2) 聚酯树脂/粘合剂树脂/聚酰胺树脂/阻气性树脂/粘合剂树脂/可热合树脂,
- (3) 聚酯树脂/粘合剂树脂/聚酰胺树脂/阻气性树脂/聚酰胺树脂/粘合剂树脂/可热合树脂,
- (4) 聚烯烃树脂/粘合剂树脂/聚酰胺树脂/粘合剂树脂/可热合树脂,
- (5) 聚烯烃树脂/粘合剂树脂/聚酰胺树脂/阻气性树脂/粘合剂树脂/可热合树脂, 以及
- (6) 聚烯烃树脂/粘合剂树脂/聚酰胺树脂/阻气性树脂/聚酰胺树脂/粘合剂树脂/可热合树脂。

也可以在粘合剂层与可热合树脂层之间插入一个 (含氧) 聚烯烃 (共聚物) 层, 以改进热合性。

热收缩性多层薄膜优选这样形成: 将上述层层压, 随后进行拉伸和热处理 (松弛或热定型), 成为总厚度为 12-150 μm 、尤其是 20-100 μm 的最终形式的多层薄膜。

更具体地说, 优选的是含有热塑性树脂的外表层(a)的厚度为 0.5-18 μm 、尤其是 1-5 μm , 含有聚酰胺树脂的中间层(b)的厚度为 3-35 μm 、尤其是 4-25 μm , 含有可热合树脂的内表层(c)的厚度为 10-80 μm 、尤其是 12-55 μm 。特别地, 当外表层(a)含有聚酯树脂时, 优选的是(a)层的厚度小于(b)层的厚度, 更优选的是(a)层厚度占(b)层厚度的 3-70%、尤其是 6-30%, 以便形成双轴向拉伸性非常相符的多层薄膜。

非必须布置的阻气层(d)的厚度例如可为 1-30 μm , 优选 2-15 μm 。低于 1 μm ,

则对氧气阻挡性的改进效果不足, 高于 $30\mu\text{m}$, 则该层的挤塑以及多层薄膜的拉伸和处理将变得困难。

可以布置多个粘合剂树脂层, 每一层的厚度合适地为 $0.5-5\mu\text{m}$ 。

热收缩性多层薄膜可以这样形成: 首先由多个挤出机共挤塑形成尚未拉伸的薄膜, 然后用诸如拉幅法之类的已知方法对该薄膜进行双轴向拉伸, 然后在至少一个轴向的松弛比至多为 15%、更优选为 5-10% 的条件下进行松弛热处理(热定型)。纵向和横向的拉伸比优选可至少为 2.6 倍, 尤其是 2.8-3.5 倍。这样形成的经拉伸取向的多层薄膜也可以与其他树脂层按照已知的层合方法层合。

热收缩性多层薄膜优选可通过吹胀法形成。其优选的实施方案将参照图 1 进行阐述。

根据层合树脂种类的数目来配备若干个挤出机 1 (仅画出一个), 并将出自这些挤出机的各树脂通过一个环形模头 2 共挤塑, 从而形成一种管状的熔融树脂产物(型坯) 3, 型坯 3 包括至少三层-含有热塑性树脂的外表层(a)、含有聚酰胺树脂的中间层(b)、以及含有可热合树脂的内表层(c)。然后将型坯 3 垂直下拉入水浴 4 并用夹辊 5 引出, 同时冷却到温度低于构成各树脂层的主要树脂(即热塑性树脂、聚酰胺树脂和可热合树脂)的熔点中最低的一个, 优选冷却到至多 20°C , 更优选 15°C 或 15°C 以下。在非必须地根据需要向这样引出的管状薄膜 3a 中加入诸如豆油、甘油的脂肪酸酯或丙二醇的脂肪酸酯之类的开模助剂的同时, 将其引入热水浴 6 中, 其温度例如为 $80-95^{\circ}\text{C}$, 该温度至多达到构成各层的主要树脂的熔点中最低的一个, 将经过这种加热的管状薄膜 3b 上拉, 从而用成对夹辊 7 和成对夹辊 8 之间所引入的流动空气形成管状薄膜 3c 的膜泡, 管状薄膜 3c 由此而同时被双轴向拉伸, 垂直方向或纵向(MD)的以及横向或侧向(TD)的拉伸比优选为 2.5-4 倍, 更优选为 2.6-3.5 倍, 最优选为 2.8-3.5 倍, 同时用来自冷却空气环 9 的 $10-20^{\circ}\text{C}$ 的冷空气冷却薄膜 3c。将经过这种双轴向拉伸的薄膜 3d 折叠一次或平折然后下拉, 从而用成对夹辊 10 和成对夹辊 11 之间所引入的流动空气再次形成管状薄膜 3e 的膜泡。将管状薄膜 3e 的膜泡保持在热处理管 12 之内, 在该热处理管 12 中, 从吹气口 13 对着管状薄膜 3e 吹出蒸汽或吹出蒸汽与空气, 从而对在 $60-80^{\circ}\text{C}$ 下、优选在 $65-75^{\circ}\text{C}$ 下进行了双轴向拉伸之后的管状薄膜 3e 进行约 1-20 秒、优选约 1.5-10 秒的热处理, 由此使管状薄膜在纵向(MD)和横向(TD)各松弛 5-15%, 优选 5-10%。经过该热处理后的管状薄

膜 3f 就相当于本发明的热收缩性多层薄膜，它被缠绕在卷取辊或收卷辊 14 上。

重申一下，为了实现对以高热收缩性为代表的各种性能的改进，非常优选采用高度拉伸和松弛热处理相结合的方式，即，确保在 MD/TD 方向上均具有 2.5-4 倍、更优选 2.6-3.5 倍、最优选 2.8-3.5 倍的高拉伸比，然后用高热容的蒸汽或蒸汽与空气一起实现一种在 MD/TD 方向上均能松弛 5-15%、优选 5-10% 的热处理。以较低的拉伸比难以在热处理后获得必需的热收缩性，而且所得薄膜容易厚度不均，因而无法表现出令人满意的包装性能。因此，可以获得一种即便是在热处理之后仍表现出高热收缩性的热收缩性多层薄膜。进行热处理是为了通过消除因微小尺寸改变所引起的起皱现象而给拉伸后的薄膜提供一种有吸引力的外观，从而产生一种具有能适应二次处理（如自动包装或制袋）的优异尺寸稳定性的热收缩性多层薄膜。某些情况下，也可以将热水用于热处理。

作为热处理的结果，获得了本发明的热收缩性多层薄膜，它是一种具有良好尺寸稳定性的薄膜，这种良好的尺寸稳定性表现为在 MD/TD 方向上的尺寸改变比例（在 23℃和 50%相对湿度的环境中放置两周后的收缩性）一般至多为 5%，优选至多为 3%，特别优选至多为 2%，因此产生了一种基本上无褶皱的适合于热收缩包装用途的薄膜。

本发明的热收缩性多层薄膜被用在要求包装材料具有特别高的热收缩性的领域中，如牛肉、猪肉等生肉的速冻包装；枕式包装（或流动包装）；已加工肉的包装；以硬腊肉为代表的深度熏制食品的包装；奶酪的包装；诸如盛在陶瓷缸中的羹汤一类食品的包装；诸如排骨（肉）、龙虾、对虾和蟹之类的带有突出部分的食品的包装；鱼肉和其他海产品的包装；以及生牛肉、生猪肉、生家禽肉和生鱼肉的冷冻包装。为了适应要求使用温度范围宽的用途，本发明薄膜于 160℃的干热收缩性在至少一个方向上至少为 35%。再有本发明薄膜在 80℃的热水收缩性在 MD/TD 方向上均达到至少 30%，且在 MD/TD 中的至少一个方向上达到至少 35%，优选地，至少一个方向上的在 90℃的热水收缩性达到至少 40%。在包装大尺寸内含物时，在接触内含物的部分与不接触内含物的部分之间，多层薄膜经受不同的升温速度，因此优选的是多层薄膜在 80℃和 90℃两个温度下均具备理想的热收缩性。

在上述拉伸取向多层薄膜的生产过程中，拉伸之前或之后的多层薄膜可以按照已知的方法接受辐射。采用接受辐射的手段，可使多层薄膜产品具备改进的耐

热性和机械强度。由于其适度的交联作用，接受辐射可以显示出产生了改进的薄膜可拉伸成型性和改进的耐热性的效果。本发明中，从目标多层薄膜生产过程中的加工便利性和高生产能力方面看，特别优选以电子束作为辐射类型。

接受辐射的条件可以根据其目的来适当地设定，如根据所需的交联度来设定。例如，优选在 150-500 千伏的加速电压下进行电子束辐照，以达到 10-200kGy（千戈瑞）的吸收剂量。

也可以使本发明热收缩性多层薄膜的内表面和/或外表面接受电晕放电处理、等离子体处理或火焰处理。特别适于对内表面进行电晕放电处理，以便产生改进的与肉的粘附性。为此，优选提供一种湿表面张力至少为 32dyn/cm、更优选为 34dyn/cm 或更高的内表面。

实施例

下文将依据实施例和对比例对本发明进行更具体地阐述。但是应当注意，本发明的范围不被这些实施例所限制。其中述及的一些物理性能是按照以下方法所测得的值。

<物理性能测量方法>

1. 热水收缩性

将一块在纵向（MD）和与该纵向垂直的横向（TD）上均作出间距 10cm 的标记的样品薄膜在调节到 80℃ 或 90℃ 的热水中浸泡 10 秒，然后从其中取出，随后立即在温度为室温的水中急冷。此后，测量标记间的距离，用占初始间距 10cm 的百分数来记录间距的降低。使五块来自各薄膜产品的样品薄膜经受以上测量，记录下 MD 和 TD 方向上的降低百分数的平均值。

2. 干热收缩性

将 3mm 厚的瓦楞板放在一个支架上，将一个吉尔老化恒温箱（“Model MOG-600”，购自 K.K. Robert）放在其上并升温到 160℃。向该老化恒温箱中放入一块在 MD 和 TD 方向上均作出间距 10cm 的标记的样品薄膜。在这种情况下，于放入样品薄膜后立即关闭老化恒温箱门，从而将门的敞开时间限制在 3 秒内。关门后，使样品薄膜在吉尔老化恒温箱中停留 30 秒，然后取出自然冷却。此后，测量样品薄膜上标记间的距离，用占初始间距 10cm 的百分数来记录间距的降低。使五块来自各薄膜产品的样品薄膜经受以上测量，记录下 MD 和 TD 方向上的降

低百分数的平均值。

3. 尺寸变化(室温收缩性)

在刚制成的样品薄膜的 MD 和 TD 方向上均作出间距 10cm 的标记, 在 23℃ 和 50%RH 的环境中放置两周。此后, 测量样品薄膜上标记间的距离, 用占初始间距 10cm 的百分数来记录间距的降低。使五块来自各薄膜产品的样品薄膜经受以上测量, 记录下 MD 和 TD 方向上的降低百分数的平均值。

<薄膜制备实施例>

下面阐述了制备热收缩性多层薄膜的实施例和对比例。以下制备例中使用的树脂和添加剂与其缩写词一起列在表 1 和 2 中。

实施例 1

采用一种设备(其结构大致地展示在唯一的一张图中)将管状层合产品(型坯)共挤塑, 该型坯的层构造由外层至内层为 PET + LUB-1 = 98+2 wt%混合物(2) / M-PE(1.5) / NY-1 + NY-3 = 80+20 wt%混合物(8) / EVOH(5) / M-PE(1.5) / VLDPE-1 + LUB-2 = 97+3 wt%混合物(21), 各层的厚度比表示在括号中, 共挤塑的方法是: 将各树脂通过多个挤出机 1(仅画出一个)分别挤塑, 并将熔融树脂引入环形模头 2, 以便按照上述顺序熔融-结合各层。用水浴 4 将从模头 2 挤出的熔融型坯 3 急冷到约 16℃, 从而形成平折宽度为 129mm 的扁平的管状产品 3a。然后, 使该扁平的管状产品 3a 通过一个 86℃ 的热水浴 6, 并形成膜泡形管状薄膜 3c, 然后以 MD 方向 2.9 倍、TD 方向 3.1 倍的拉伸比用吹胀法将其双轴向拉伸, 同时用来自空气环 9 的 15-20℃ 的冷却空气冷却。然后, 将经双轴向拉伸的薄膜 3d 导入一个 2 米长的热处理管 12 中, 从而形成膜泡形管状薄膜 3e, 然后用蒸汽吹气口 13 吹出的 70℃ 的蒸汽对其热处理 2 秒, 同时使其在 MD 方向上松弛 10%, 在 TD 方向上松弛 10%, 由此产生一种经双轴向拉伸的薄膜(经拉伸取向的多层薄膜) 3f。这样获得的多层薄膜表现出 362mm 的平折宽度和 39μm 的厚度。

这样获得的、以及其他实施例和对比例中获得的多层薄膜的层构造以及薄膜制备(拉伸-松弛)条件一起被列在表 3 和 4 中。

实施例 2-12 和对比例 1-7

除了层构造以及薄膜制备(拉伸)条件分别按照表 3 和 4 中所列的改变之外, 采用与实施例 1 中相同的方法制备了各种双轴向拉伸薄膜(热收缩性多层薄膜)。

平折宽度为 256mm (实施例 2 和 12)、515mm (实施例 6)、576mm (实施例 7)、206mm (实施例 10 和 11)、256mm (对比例 1 和 2)、450mm (对比例 3)、325mm (对比例 5)、576mm (对比例 7)、325mm (对比例 8)、256mm (对比例 9) 以及一般为 362mm (其他实施例)。

在对比例 4 中, 所得的多层薄膜表现出平均值为 360mm 的平折宽度, 而其平折宽度由于严重的拉伸不均匀性而在 345-380mm 范围内波动。而且, 出现了数次吹胀膜泡穿孔, 因而断定该薄膜的工业化生产率低。

在对比例 3 中, MD 和 TD 方向上的可能的拉伸比均至多为 2.3 倍, 更高的拉伸比是不可能的, 因此拉伸后没有进行松弛热处理。

对比例 10

除了用单独的 NY-3 代替 80:20wt% 的 NY-1 与 NY-3 混合物之外, 用与实施例 1 中相同的方法尝试制备双轴向拉伸的多层薄膜。结果, 没有形成吹胀膜泡, 而且完全不能制备出薄膜。

<性能评估>

按照前面所述的方法测量以上实施例和对比例中制备的每一个热收缩性多层薄膜的热收缩性、干热收缩性和尺寸变化比例 (室温收缩性), 并对一些样品薄膜进行以下所述的包装性能测试。顺便说一下, 实施例 1-4、6-8 和 10-12 的多层薄膜各自带有一层聚酯树脂 (PET) 外表层, 其与带有聚烯烃树脂外表层的实施例 5 和 9 的多层薄膜相比, 显示出显著更好的光泽度。

枕式包装试验

将管状薄膜产品的两个边缘部分 (夹紧线) 切开, 成为宽度各为 320mm 的扁平薄膜样品。用枕式包装机 ("CEP 3000", 由 Ibaraki Seiki K.K. 制造) 以 35 次注料/分钟的速度对由聚苯乙烯制成的、形状均为半圆形 (直径为 190mm, 且另有一个宽 25mm、长 190mm 的矩形部分紧邻该直径) 的盘子进行枕式包装, 从而形成包装 (包裹) 好的样品, 其外缘长度各为 290mm, 切断长度各为 220mm。然后, 将样品引入一个收缩管道 (由 K & U System K.K. 制造) 中, 在这里, 使加热到 170℃ 的热空气对着每个样品吹 5 秒, 以使薄膜收缩。观察这样包装好的产品的外观并按照以下标准进行评价。

A: 当从半圆形盘子的正上方观察时, 几乎分辨不出薄膜的边界部分 (狗耳), 而且外观优美。

C: 当从半圆形盘子的正上方观察时,发现留下许多薄膜的边界部分(狗耳),因而降低了商品价值。

生肉包装试验

将平折宽度为 256mm 或 362mm、切割成 700mm 长的样品薄膜的一端进行圆底热合以形成一个袋。向该袋中装入约 5-7kg 的大腿肉,然后用 83-85℃ 的热水进行 1 秒的收缩。针对上、下边缘的收缩充分性(即存在或不存在导致肉汁滞留的间隙)和包装产品填充部分的扩展或绷紧状况来观察这样包装好的产品的外观,并按照以下标准进行评价。

A: 边缘处收缩充分,且包装好的产品显示出良好的扩展或绷紧状况。

B: 边缘处的收缩略为不足,且包装好的产品显示出稍差的扩展或绷紧状况。

C: 边缘处收缩不充分,且包装好的产品显示出扩展或绷紧不足。

顺便说一下,实施例 7 的多层薄膜接受了评价流动包装性能(类似于上述的枕式包装性能)的试验。

更具体地,将一个管状薄膜样品剖开以形成一个扁平薄膜样品,将其放在流动包装机上。然后,用二氧化碳与氮气的混合气体对盛有生分割肉的透明盘子吹气。然后用薄膜包裹,随后在规定区域热合并 3 秒内通过一个 160℃ 的热空气管道,从而形成包装好的产品。每个包装好的产品均显示出绷紧的包装状态,不存在薄膜收缩过度或不足,因而显示出优异的外观。将一些包装好的产品存放在冷藏室中储存 24 小时以观察其消雾效果。结果,薄膜表面上附着了一些水滴,但透过它可清晰地分辨出内含物,因而表现出充足的消雾效果。

表 1: 树脂和添加剂

缩写	树脂	制造商 (商品名称)	熔点 (°C)	备注
NY-1	尼龙 6-66 共聚物 (重量比 = 80:20)	Ube Kosan K.K. (UBE NYLON 5034B)	195	$\eta_{rel} = 4.5$
NY-2	尼龙 6-66 共聚物 (重量比 = 80:20)	Mitsubishi Engineering Plastic K.K. (NOVAMID 2430A1)	193	$\eta_{rel} = 4.4$
NY-3	非晶态尼龙 (尼龙 6I/6T 共聚物) ($d=1.18\text{g/cm}^3$)	EMS Co. (GRIVORY G21)	无	$T_g = 125^\circ\text{C}$
NY-4	非晶态尼龙 (尼龙 6I/6T 共聚物) ($d=1.19\text{g/cm}^3$)	Du Pont (SELAR PA3426)	无	$T_g = 127^\circ\text{C}$
NY-5	非晶态尼龙 (尼龙 6I/6T 共聚物) ($d=1.18\text{g/cm}^3$)	Mitsubishi Engineering Plastic K.K. (NOVAMID X21)	无	$T_g = 125^\circ\text{C}$
NY-6	尼龙 6-12 共聚物 (EVOH 改性剂)	EMS Co. (GRILON CF7)	155	
NY-7	尼龙 66-610-MXD6 共聚物	EMS Co. (GRILON EM-18SBH)	181	
PET	对苯二甲酸乙二醇酯-间苯二甲酸乙二醇酯 共聚物 *1	Kanebo K.K. (BETPET IFG-8L)	228	$\eta_{int} = 0.80$
EVOH	皂化的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物 (乙烯含量 = 48mol%)	Kuraray K.K. (EVAL EPG156B)	160	MFR = 6.5g/10min

*1: 酸是 12mol% 的间苯二甲酸与 88mol% 的对苯二甲酸的混合物。

** η_{rel} = 相对粘度, η_{int} = 特性粘度, MFR = 熔体流动速率。

表 2: 树脂和添加剂

缩写	树脂或添加剂	制造商 (商品名称)	晶体熔点 (℃)	备注**
VLDPE-1	乙烯-辛烯共聚物 (d=0.904g/cm ³)	Dow Chemical Co. (ATTANE SC4107)	122	MFR = 4.0g/10min
VLDPE-2	乙烯-己烯共聚物 (d=0.908g/cm ³)	Sumitomo Kagaku K.K. (SMIKASEN CS3009)	119	MFR = 3.0g/10min
SSC-VL	乙烯-辛烯共聚物 *2 (d=0.902g/cm ³)	Exxon Co. (Exact0203)	95	MFR = 3.0g/10min
LLDPE	乙烯-辛烯共聚物 (d=0.916g/cm ³)	Idemitsu Sekiyu Kagaku K.K. (MORETEC 0238CN)	122	MFR = 2.0g/10min
M-PE	改性的极低密度聚乙烯 *3	Mitsui Kagaku K.K. (ADMER SF730)	-	MFR = 2.7g/10min
LUB-1	润滑剂母料 *4	Nippon Pigment K.K. (NIPPISUN COLOUR MB60)		
LUB-2	润滑剂母料 *5	CIBA Geigy (MB OR 021)	-	
AF-1	消雾母料 *6	Riken Vitamin K.K. (KP-790)		

**：与表 1 中相同。

*2：在金属茂催化剂的存在下聚合。

*3：用不饱和羧酸改性。

*4：PET (基础树脂) + 二氧化硅 2.5wt%。

*5：LDPE (基础树脂) + 二氧化硅 4wt% + 芥酸酰胺 2wt%。

*6：LDPE (基础树脂) + 失水山梨糖醇月桂酸酯/高级醇环氧乙烷醚混合物 10wt%。

表 3: 层构造和加工条件

实施例	层构造和材料 (μm)						拉伸		松弛		平折宽度 (mm)
	第1层	第2层	第3层	第4层	第5层	第6层	温度(℃)	拉伸比 MD/TD	温度(℃)	MD/TD (%)	
1	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-3 =80+20 wt%. (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (21)	86	2.9/3.1	70	10/10	约 362
2	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (2)	M-PE (1.5)	NY-2+NY-3 =80+20 wt%. (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-2 (21)	86	2.8/3.1	65	5/5	约 256
3	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-4 =80+20 wt%. (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (21)	86	2.9/3.2	75	10/5	约 362
4	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-3 =80+20 wt%. (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	SSC-VL+LUB-2 =97+3 wt%. (21)	86	2.9/3.1	70	10/10	约 362
5	SSC-VL (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-5 =80+20 wt%. (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (21)	86	2.9/3.1	70	10/10	约 362
6	PET (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-3 =80+20 wt%. (8)	EVOH+NY-6 =75+25 wt%. (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+AF-1 =90+10 wt%. (21)	86	3.0/3.3	70	10/10	约 515
7	PET (1)	M-PE (1)	NY-1+NY-3 =80+20 wt%. (5)	EVOH (3)	M-PE (1)	VLDPE-1+AF-1 =90+10 wt%. (13)	86	3.1/3.2	70	10/10	约 576
8	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-3 =70+30 wt%. (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (21)	86	2.9/3.1	70	10/10	约 362
9	VLDPE-1 (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-3 =60+40 wt%. (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (21)	86	2.9/3.1	70	10/10	约 362
10	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (2)	M-PE (1.5)	NY-2+NY-3 =80+20 wt%. (11)	EVOH (4)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (19)	86	2.9/3.1	70	10/10	约 362
11	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (2)	M-PE (1.5)	NY-2+NY-3 =80+20 wt%. (11)	EVOH (4)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (19)	86	2.9/3.1	70	15/10	约 362
12	PET+LUB-1 =98+2 wt%. (3)	M-PE (1.5)	NY-2+NY-3 =80+20 wt%. (23)	EVOH (3)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt%. (58)	86	2.8/3.1	70	10/10	约 362

表 4: 层构造和加工条件

实施例	层构造和材料 (μm)						拉伸		松弛		平折宽度 (mm)
	第1层	第2层	第3层	第4层	第5层	第6层	温度(℃)	拉伸比 MD/TD	温度(℃)	MD/TD (%)	
对比例 1	PET+LUB-1 =98+2 wt% (2)	M-PE (1.5)	NY-2 (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-2+LUB-2 =97+3 wt% (21)	86	2.8/3.1	65	5/5	约 256
对比例 2	PET+LUB-1 =98+2 wt% (2)	M-PE (1.5)	NY-2+NY-3 =80+20 wt% (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	LLDPE (21)	86	2.8/3.1	65	5/5	约 256
对比例 3	PET+LUB-1 =98+2 wt% (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-4 =50+50 wt% (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-2+LUB-2 =97+3 wt% (21)	95	2.3/2.3	无	无	约 450
对比例 4	PET+LUB-1 =98+2 wt% (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-7 =60+40 wt% (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt% (21)	86	3.0/3.3	70	10/10	约 345
对比例 5	PET (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-7 =60+40 wt% (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-2 (21)	86	2.9/3.5	70	5/5	约 325
对比例 6	VLDPE-1 (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-3 =90+10 wt% (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-1+LUB-2 =97+3 wt% (21)	86	2.9/3.1	70	10/10	约 362
对比例 7	PET (1)	M-PE (1)	NY-1 (5)	EVOH (3)	M-PE (1)	VLDPE-1+AF-1 =90+10 wt% (13)	86	3.1/3.2	70	10/10	约 576
对比例 8	PET (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-7 =70+30 wt% (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-2 (21)	86	2.9/3.5	70	5/5	约 325
对比例 9	PET (2)	M-PE (1.5)	NY-1+NY-7 =70+30 wt% (8)	EVOH (5)	M-PE (1.5)	VLDPE-2 (21)	86	2.9/3.5	70	5/5	约 256

表 5: 薄膜性能

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
热水收缩性 (%)												
80℃	32/38	31/35	31/37	36/39	32/38	41/42	34/38	35/40	36/42	32/36	30/35	31/36
90℃	38/43	38/42	37/43	39/43	38/42	45/45	40/43	40/46	42/48	38/42	36/42	38/43
MD/TD												
干热收缩性 (%)												
160℃	35/40	36/39	35/41	36/40	35/39	44/43	36/42	38/43	40/45	36/40	34/39	36/39
MD/TD												
尺寸变化 (23℃, 2周)												
MD/TD (%)	0/1	2/3	2/2	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1	0/1
生肉包装												
边缘处的收缩	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A	A	A
包装的扩展	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A	A	A
枕式包装	-	-	-	-	-	-	A	-	-	-	-	-
平折宽度 (约, mm)	362	256	362	362	362	515	576	362	362	206	206	256

表 6: 薄膜性能

实施例	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9
热水收缩性 (%)									
80℃	29/30	23/26	22/24	-	29/37	31/33	23/26	28/34	-
90℃	32/33	29/33	27/30	-	36/43	35/38	32/31	35/40	-
MD/TD									
干热收缩性 (%)									
160℃	30/33	29/31	28/32	-	-	33/35	23/26	-	-
MD/TD									
尺寸变化 (23℃, 2周)									
MD/TD (%)	2/3	2/3	7/8	-	-	0/1	0/1	-	-
生肉包装									
边缘处的收缩	C	C	C	-	-	B	-	-	-
包装的扩展	C	C	C	-	-	B	-	-	-
枕式包装	-	-	-	-	-	-	C	-	-
平折宽度 (约, mm)	256	256	450	345-380	325	362	576	225	256
备注				不能拉伸	拉伸困难			拉伸困难	不能拉伸

如上所述, 本发明提供了一种聚酰胺树脂基的热收缩性多层薄膜, 它包括: 含有成分被严格限定的聚酰胺树脂的中间层(b), 含有特定的热塑性树脂的外表层(a), 以及含有特定的可热合树脂的内表层(c), 并进行了适度的双轴向拉伸处理和松弛热处理。结果, 多层薄膜产品最大限度地满足了包装薄膜, 尤其是食品包装薄膜所需的各种性能, 特别是即便在松弛热处理后仍具备极高的热收缩性。

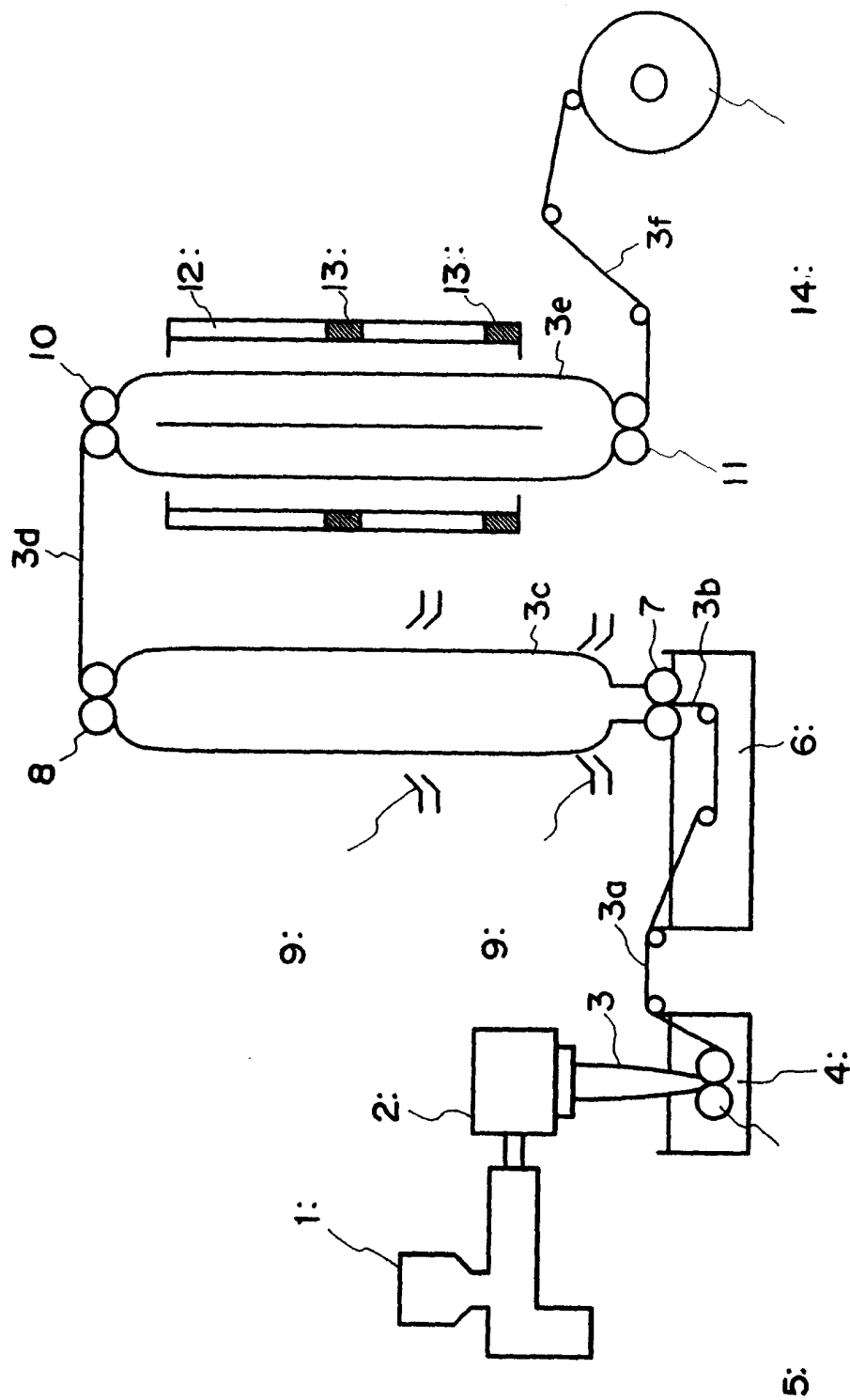


图 1