



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01816281.9

[43] 公开日 2004年1月7日

[11] 公开号 CN1466519A

[22] 申请日 2001.8.28 [21] 申请号 01816281.9

[30] 优先权

[32] 2000.8.29 [33] US [31] 09/650,385

[86] 国际申请 PCT/US01/26688 2001.8.28

[87] 国际公布 WO02/18139 英 2002.3.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.3.25

[71] 申请人 佩希内昂巴拉热灵活欧洲公司

地址 法国吕埃-马迈松

[72] 发明人 R·J·布勒姆伯格

G·L·佩特科夫西克

C·M·佩雷

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

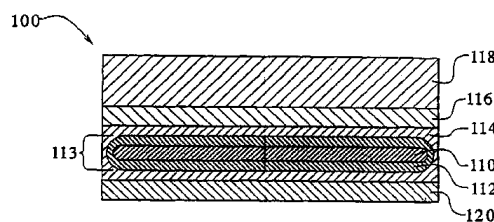
代理人 戈泊 彭益群

权利要求书5页 说明书12页 附图2页

[54] 发明名称 柔性膜的包胶阻隔物及其制法

[57] 摘要

共挤塑膜，其具有热敏性阻隔层(110)，该阻隔层包括例如 EVOH、尼龙等材料，该层已经被第一粘合剂材料(112)包胶，而且额外的更高熔点聚合物的粘合剂层(113)配置在该第一粘合层上。该第一粘合层有助于保护热敏阻隔材料不受挤出/层压的高温影响。



1. 一种膜结构，其包括：  
热敏性阻隔层，该层由熔融温度范围在约 400°F—约 450°F 之间的第一聚合物材料制成；  
5        第一组粘合层，其配置在该阻隔层的相对表面上，其中，第一层粘合层由熔融温度在约 400°F—约 450°F 之间的第二聚合物制成；和  
      第二组粘合层，其配置在该第一粘合层的外表面上，熔融温度在约 580°F—约 620°F 之间。
- 10        2. 权利要求 1 的膜结构，其中该阻隔层由含有乙烯乙烯醇的材料制成。
3. 权利要求 1 的膜结构，其中该阻隔层由选自以下一组的材料制成：乙烯乙烯醇共聚物；与聚酰胺共混的乙烯乙烯醇共聚物；与聚乙烯  
15        烯共混的乙烯乙烯醇共聚物；聚酰胺；聚偏氯乙烯共聚物和丙烯腈。
4. 权利要求 1 的膜结构，其中该第一组粘合层由聚合物材料制成，该聚合物材料选自：酸性三元共聚物、聚酰胺、被马来酸酐所接枝的聚烯烃共聚物、乙烯丙烯酸甲酯共聚物、乙烯醋酸乙烯酯共聚物、聚  
20        苯乙烯嵌段共聚物和乙烯丙烯酸共聚物。
5. 权利要求 1 的膜结构，其中该第二组粘合层由聚合物材料制成，该聚合物材料选自：聚乙烯、聚乙烯共聚物和被马来酸酐所接枝的聚乙烯共聚物。  
25
6. 权利要求 1 的膜结构，进一步包括：  
一种构成该膜结构外层的密封剂层，其紧贴第二粘合层外表面配置；和  
一种该膜结构的外层，其配置在该膜结构的该密封剂层的对侧。  
30

7. 权利要求 1 的膜结构，进一步包括：

- 取向聚丙烯层，其配置在第二组粘合层中一层的一个外表面上；
- 构成该膜结构外层的密封剂层，其紧贴该聚丙烯层配置；和
- 该膜结构的外层，其配置在该膜结构的该密封剂层的对侧。

5

8. 权利要求 6 的膜结构，其中该外层由聚酯或双轴取向尼龙制成。

9. 权利要求 7 的膜结构，其中该外层由聚酯或双轴取向尼龙组成。

10 10. 权利要求 6 的膜结构，其中该密封层包含一种材料，该材料选自：乙烯-醋酸乙酯共聚物、单位置催化聚烯烃、聚乙烯、离子交联聚合物和聚丙烯。

15 11. 权利要求 7 的膜结构，其中该密封层包含一种材料，该材料选自：乙烯-醋酸乙酯共聚物、单位置催化聚烯烃、聚乙烯、离子交联聚合物和聚丙烯。

12. 一种膜结构，其包括：

由热敏材料制成的阻隔层；

20 第一粘合剂材料，其中，通过该热敏材料和该第一粘合剂材料在第一温度下的共挤塑，该热敏性材料被该第一粘合剂材料包胶，形成第一挤出物，其中该第一粘合剂材料在该阻隔层相对的侧面上形成第一和第二粘合剂层；和

25 粘合到该第一挤出物的第二粘合剂材料，其粘合到该第一挤出物的一个表面上，其中，该第二粘合剂材料在第一粘合剂材料的至少一个外侧面上形成第三粘合层，其中该第二粘合剂材料与第一挤出物在第二温度下共挤塑形成第二挤出物，其中第二温度高于第一温度。

30 13. 权利要求 12 的膜结构，其中在约 400°F—450°F 的温度范围内挤出该阻隔层和该第一粘合剂材料，而且进而其中在约 580°F—620°F 的温度范围内挤出该第二粘合剂材料。

14. 权利要求 12 的膜结构，其进一步包括：  
层压在该第二挤出物每一外侧表面上的外层。

5        15. 权利要求 12 的膜结构，其进一步包括：  
第三粘合剂材料，其在第二粘合层的另一外侧表面上形成第四  
粘合层。

16. 权利要求 15 的膜结构，其中该第二和第三粘合剂材料包胶第  
10 一和第二粘合层以及该阻隔层。

17. 权利要求 15 的膜结构，其中该第二和第三粘合剂材料是同一  
类型的材料。

15        18. 权利要求 12 的膜结构，其中该膜结构是将该第二挤出物经模  
头挤出成形为膜而形成的。

19. 权利要求 12 的膜结构，其中该第一粘合剂材料选自由酸性三元  
20 聚合物和聚酰胺组成的组中。

20. 权利要求 12 的膜结构，其中该第二粘合剂材料选自：乙烯-  
丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、  
聚乙烯、聚乙烯共聚物以及结合马来酸酐的聚乙烯共聚物。

25        21. 权利要求 12 的膜结构，其进一步包括：  
取向聚丙烯层，其层压到第二挤出物的外侧表面上；  
密封剂层，其层压到该聚丙烯层上；和  
外层，其层压到该第二挤出物的另一外侧表面上。

30        22. 一种膜结构，其包括：  
多层；  
在该多层中的阻隔层，其中该阻隔层由乙烯-乙醇制成；和

紧贴该阻隔层配置的粘合层，其中该粘合层将阻隔层粘合到该多层中剩余层的至少一层上，而且进一步地，其中该粘合层由酸性三元共聚物组成。

5           23. 权利要求 22 的膜结构，其中该酸性三元共聚物包括乙烯/丙烯酸甲酯/丙烯酸的三元共聚物。

24. 一种生产膜结构的方法，该方法包括如下步骤：

提供第一挤压机，用于挤出热敏性阻隔层；

10           提供第二挤压机，用于挤出第一粘合剂材料；

在第一温度下，在第一包胶机中以该第一粘合剂材料包胶该阻隔材料，形成第一挤出物；

提供第二粘合剂材料；

经第三挤压机挤出该第二粘合剂材料；

15           在第二温度下，将第一挤出物粘合到该第二粘合剂上，形成复合的熔融流体，其中第二温度比第一温度高，并且

进料该复合熔融流体，经模头形成平板材，其中该平板材包括在该阻隔层相对的双侧被第一粘合层包胶的阻隔层，并且进一步地，其中在该第一粘合层的外表面上，至少一个第一粘合层被粘合到第  
20           二粘合层上。

25. 权利要求 24 的方法，其中该第一温度介于约 400°F—450°F 之间，且进而其中该第二温度介于约 580°F—620°F 之间。

25           26. 权利要求 24 的方法，其进一步包括步骤：  
向该膜层压多层。

27. 权利要求 24 的方法，其进一步包括步骤：

将取向聚丙烯层层压到第二粘合层的外表面上。

30

28. 权利要求 24 的方法，其中该阻隔材料选自：乙烯—乙烯醇共

聚物、乙烯-乙烯醇共聚物与聚酰胺的共混物、乙烯-乙烯醇与聚乙烯的共混物、聚酰胺、聚偏氯乙烯共聚物和丙烯腈。

29. 权利要求 24 的方法，其进一步包括步骤：

5       结合第三粘合剂材料，以便在第一粘合层的第二外表面上形成第三粘合层；

      在第三粘合层的外表面上层压外层；以及

      在聚丙烯层的外表面上层压密封层。

10       30. 权利要求 24 的方法，其中该第一粘合剂材料选自：聚酰胺、带马来酸酐官能团的聚乙烯、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚苯乙烯嵌段共聚物和乙烯-丙烯酸共聚物。

      31. 由权利要求 24 所述方法制成的膜结构。

15

      32. 由权利要求 25 所述方法制成的膜结构。

      33. 由权利要求 26 所述方法制成的膜结构。

20       34. 由权利要求 27 所述方法制成的膜结构。

      35. 由权利要求 28 所述方法制成的膜结构。

      36. 由权利要求 29 所述方法制成的膜结构。

25

      37. 由权利要求 30 所述方法制成的膜结构。

## 柔性膜的包胶阻隔物及其制法

### 发明领域

本发明涉及包胶阻隔膜结构及其制造方法。更具体地，本发明涉及热塑性、多层包装膜，该膜具有由热敏聚合物材料，优选乙烯-乙烯醇(ethylene vinyl alcohol)组成的阻隔层。该材料的作用是，防止气体例如，举例为氧气和/或水蒸气从该膜的一侧透过到另一侧。该阻隔层被一层或多层相对热稳定的材料包胶起来，该热稳定材料在共挤塑、层压或涂层时，起着防止该阻隔层受到高温和/或长停留时间所导致的破坏或导致的阻隔层降解。该一种或多种热稳定性包胶层有助于该热敏阻隔层与具有相对更高熔融温度和/或挤出温度的外层之间粘合，从而保持了由此所制备膜的光学透明性。另外，本发明涉及使用酸性三元共聚物作为将热敏阻隔芯材料与高温外层粘合在一起的粘合剂，同时消除了使用其它粘合剂所引起的透明度问题。

15

### 发明背景

当然，众所周知，能用聚合物材料作为膜中的阻隔层，从而防止分子例如象气体和水蒸气通过。膜具有这些阻隔性能是为了保护包装在袋子或其它用这种膜制备的容器中的食物或其它气敏材料。特别是，食品常遭受气体和水蒸气的有害影响。

20

一种已知的膜结构，通常称为 MA-Saran 并由 Dow 化学公司制造，该膜结构使用聚偏氯乙烯(PVdC)或聚偏氯乙烯/丙烯酸甲酯(PVdC/MA)共聚物防止分子通过该膜结构。这些阻隔物通常用于防止分子如氧的透过，但高温时相当不稳定，需要由熔融树脂制备多层膜。典型的，PVdC 在高温下降解形成多烯(烃)，降低了由其制备的膜的透明性。虽然更昂贵，MA-Saran 的合适替代物是乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)。

25

另一种通常用作阻隔层的膜是涂覆取向聚丙烯(OPP)的 PVdC 层，其特别用于食物例如干酪。用这种阻隔材料制成的结构具有良好的阻隔特性。特别是，涂覆 OPP 的 PVdC 阻隔层足以限制氧分子或水蒸气

透过由其制造的包装制品。然而，涂覆 OPP 的 PVdC 成本过高。

通常，相对于 PVdC 或 MA-Saran 而言，EVOH 能在更高温度下保持稳定。然而，EVOH 对高温仍然很敏感，特别是当与具有马来酸酐官能团的聚乙烯(PE)层粘合时。尽管可在相比 PVdC 更高的温度下挤出 EVOH，但用于与其它层压或涂覆基材用的、要求非常高熔融和/或  
5 粘合温度的层共挤塑，挤出温度可能仍然太低。

共挤塑典型的方法通常是，将阻隔材料和粘合树脂进料到进料单元中，在该处，在经模头挤出之前，它们被配置成“A/B/A”的形式。该粘合层必须与该阻隔层和要层压和涂覆的基材相容。此外，该粘合层  
10 必须在 600°F 或大于该温度的条件下适当粘合到基材上。然而，该粘合层的熔融温度要求：下游的硬件(例如，进料单元和/或模头)的温度为 600°F 或大于该温度。包括 EVOH 的许多阻隔材料，特别是 EVOH，在暴露于大于约 450°F 的温度和延长的时间下容易降解。由于该降解，以及可能发生在阻隔材料与粘合层之间层界面处的大规模反应，生成  
15 的挤出物会产生透明性或其它问题。例如，EVOH 与马来酸酐反应，(马来酸酐是与 EVOH 一起使用的典型粘合层)，当在高温下共挤塑并延长长时间时，会产生“毛玻璃”外观。

在美国专利 5,106,562、5,108,844、5,190,711 和 5,236,642 中描述了已知的共挤塑和层压热敏性材料的方法，经引用将其整个并入本发明。  
20 公开了各种方法，其用于减少高温聚合物熔融流体要素对低温聚合物熔融流体的冲击。这些方法可包括，将较热熔融要素过冷到低于其熔融温度但高于其结晶温度，将一种或多种熔融流体要素暴露在不希望的热条件下有限时间，和/或通过包胶，用一种或多种层作为吸散热层。

特别，这些专利描述了用另一种材料包胶一种膜层的方法。专利  
25 '562 和'844 具体涉及 PVdC 或者，优选地，涉及 PVdC-MA 芯材料，该芯材料用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA) 或乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA) 或其共混物包胶。这种包胶的 PVdC 或 PVdC-MA 从而受到保护，不受共挤塑加工中高温的影响。通常，包胶法使用带十字头心轴的包胶机，中心膛孔接收来自挤出机的第一熔融流体要素。将第二聚  
30 合物熔融流体经一进口通道通过套筒进料到该包胶机中。当第二熔融流体进入该包胶机时，它分开并围绕第一熔融流体流动。从而，第二



熔融流体完全包围第一熔融流体，由此形成复合的熔融流体。该第二熔融流体完全包围该第一熔融流体地围绕第一熔融流体四周形成连续层。因此，尽管第二熔融流体完全围绕该第一熔融流体并将其包胶在内，但第一和第二熔融流体保持它们各自的同一性。然后，该复合熔融流体可通过输送管与一种或多种生产多层膜用的其它层一起进料到用于共挤塑的进料单元中。然而，除了 PVdC 或 PVdC-MA 之外，这些专利没有公开可用作热敏阻隔材料的其它材料。

### 发明概述

10 本发明涉及在与阻隔材料相同的熔融温度下，用第一粘合层包胶该阻隔材料。例如，在低于 450°F 下熔融 EVOH，因此，在进入进料单元(feedblock)之前，在低于 450°F 下 EVOH 被第一粘合层包胶。这种包胶用的第一粘合层使阻隔材料不受第一粘合剂材料在进料单元中会遇到的第二粘合层的热熔融温度影响。第一粘合剂材料使该阻隔材料与第二粘合材料高得多的熔融温度相隔离。而且，通过使阻隔材料远离高阻力区和高挂料区，例如该硬件的内壁，该第一粘合材料强有力地减少了阻隔材料在硬件中的停留时间。结果是挤出物有优异的透明度。

因此，本发明的优势是提供一种膜结构及其制造方法，使用较廉价的阻隔材料防止气体透过该膜结构的迁移，例如，举例来说，氧和/或水蒸气，没有膜制造设备中高温和/或长停留时间所引起的降解。这种包胶的 EVOH 阻隔层可有效地用于代替成本过高的阻隔材料例如涂覆 OPP 的 PVdC。

本发明的另一个优势是，提供一种膜结构及其制造方法，其允许在高温共挤塑/层压工艺中使用热敏性阻隔材料。

25 并且，本发明的优势是，提供一种膜结构及其制造方法，其在包胶加工中用粘合剂包围该热敏性阻隔材料，保护阻隔材料免于共挤塑/层压加工可能存在的高温。

本发明再进一步的优势是，提供一种膜结构及其制造方法，其在阻隔材料的熔融温度，用粘合剂包胶该阻隔材料。而且，该粘合层可将该阻隔材料与更高熔融温度的和它一起共挤塑的或者对它层压的层隔开。此外，该粘合剂可保护阻隔材料不受硬件高温及硬件中长停留时

间的影响。

而且，本发明的优势是，提供一种膜结构及其制造方法，其使用例如 EVOH 的热敏材料作为阻隔层材料，用于降低该膜结构的成本。

并且，本发明的另一优势是，提供一种膜结构及其制造方法，其消除了阻隔层材料流动流型中的夹层渗漏和盲点。

在目前优选实施方案的详细描述中，描述本发明另外的特征和优点，而且由这些描述以及从附图中，这些特征和优点会更加显而易见。

### 附图简述

10 图 1 图示说明了本发明一种实施方案中改进的共挤塑层压工艺，其具有多个挤压机和包胶机。

图 2A 显示了本发明一种实施方案中的膜结构，阻隔层被第一粘合层包胶，其又被第二粘合层包胶，然后层压外基材。

15 图 2B 图示说明了一种膜结构，该结构具有被第一粘合层包胶的阻隔层，并与第二和第三粘合层共挤塑。进一步地，接着向其层压外基材层。

图 2C 图示说明了本发明的一个替换实施方案，阻隔层被第一粘合层包胶，并仅在阻隔层/第一粘合包胶层一侧与单独的第二粘合层共挤塑。进一步地，向其层压外基材层。

20

### 本发明优选实施方案详述

本发明涉及膜结构和制备该膜结构的方法，更具体地，本发明涉及具有阻隔层的结构，该阻隔层用于防止分子，如气体和/或水蒸气分子的迁移。通常，第一粘合层在相对较低的温度下包胶热敏性阻隔层。

25 其它粘合层在比该阻隔层高的温度下挤出并包胶，或相反第一粘合层与阻隔层一起共挤塑。第二粘合层的高温有助于其它粘合层与基材之间的粘合。因此，第一粘合层可起到双重作用：作为保护阻隔层不受共挤塑/层压工艺高温影响的吸热层，和作为帮助将热敏阻隔层与外基材层粘合在一起的结合层。再者，本发明涉及改进的粘合层，该层包括用于 EVOH 的酸性三元共聚物，其可以用于任何高温共挤塑工艺中。

30

现在参考附图，其中用相同数字代表相似部分，图 1 举例说明了一

个包胶系统 1。包胶系统 1 可包括挤压机 3，其可以用本技术领域熟知的技术将阻隔材料 2 熔融并挤出，形成熔融流体 4。阻隔材料 2 可在相对较低的温度下熔融和挤出，从而在挤压机 3 中的阻隔材料 2 不会降解。粘合剂材料 10 可以在第二挤压机 9 中挤出形成粘合熔融流体 8。

5 粘合剂材料 10 可以在与阻隔层 2 相同或类似的熔融温度下熔融和挤出。熔融流体 4 可以进料到包胶机 6 中，并用美国专利 5,106,562、5,108,844、5,190,711 和 5,236,642 中描述的方法以粘合剂材料 10 包胶，所述每项专利经引用整个并入本发明。通过用粘合剂材料(熔融流体 8)包胶热敏性阻隔层 2 (熔融流体 4)，可以保护阻隔材料 2 不受系统 1 中

10 存在的高温的影响。进而，粘合剂材料 10 (熔融流体 8) 可有助于减少阻隔层 2 在下游共挤塑硬件中的停留时间。停留时间减少是因为包胶粘合剂材料 10 增加了阻隔层 2 通过硬件时的层流(laminar flow)。换句话说，由于阻隔层不与硬件表面接触，所以阻隔层 2 不会被下游硬件的表面阻滞。

15 由此产生包胶熔融流体 12，可将其随后喂入到进料单元 14 中。进料单元 14 可以是 Cloeren® 进料单元，或者是本领域技术人员显而易见的任何其它进料单元。在此处，为了产生许多不同的结构，有多种不同的选择。首先，可以用第二粘合剂材料 18 产生的熔融流体 16 包胶熔融流体 12，粘合剂材料 18 是在第三挤压机 15 中被熔融和挤出的。

20 如果包胶材料不完全包围所包胶的材料，则会产生部分包胶。其次，在第四挤压机 19 中熔融和挤出的第三粘合剂材料 20，其所形成熔融流体 16 和/或熔融流体 17 可以与包胶熔融流体 12 在进料单元 14 中共挤塑。当让该熔融流体通过模头 21 后，可形成多层共挤塑板材 22，将该材料变成薄且展开的平板 22。在制成板材 22 后，可用例如各种以下参

25 考图 2A—2C 详细描述的外层层压。

图 2A 显示改进结构 100，其可用参考图 1 的上述系统制造。该结构 100 可包括可能完全被第一粘合层 112 包胶的阻隔层 110。阻隔层 110 可由任何热塑性聚合物材料组成，该聚合物材料可阻止例如象氧和水蒸气的分子迁移，从而使结构 100 制成的包装袋中包含的敏感材料

30 得到保护。例如，可将结构 100 用作袋，该袋可四周密封，阻隔层 110 可优选由具有超级阻隔性能的材料制成，例如象，EVOH 聚合物和/或

共聚物以及 EVOH 的尼龙或聚乙烯共混物。而且，其它材料可包括聚酰胺类聚合物、共聚物及其共混物；PVdC 和 PVdC-MA；丙烯腈聚合物及共聚物；以及聚乙烯共聚物和/或共混物。

阻隔层 110 可受到第一粘合层 112 的保护，该粘合层可通过图 1 所描述的系统对阻隔层 110 包胶。产生由完全被第一粘合层 112 包围的阻隔层 110 组成的第一包胶挤出物 113。然后第一挤出物 113 可与第二粘合层 114 共挤塑和/或被第二粘合层 114 在比第一包胶挤出物 113 更高温度下包胶。第一粘合层 112 可保护阻隔层 110 免受充分熔融和挤出第二粘合层 114 所需高温的，或被共挤塑、层压或其它紧贴第一粘合层 112 配置的任何其它层熔融和挤出所需高温的破坏。

可将外层 116、118 和/或 120 层压到第一挤出物 113 上，这对本领域技术人员而言是显而易见的。外层 116、118 和/或 120 可包括向结构物 100 附加所需性能时必需的任何基材。例如，外层 116 可以包括增加结构 100 的强度、刚度、耐热性、耐用性和/或可印刷性的任何材料。此外，外层 116 可起到阻止某些类型分子，例如举例来说，水分渗透到结构 100 内层的作用。此外，层 116 可增加所制成的膜结构的耐挠裂性。另外，外层 120 可由加热时能起到密封胶作用的材料组成。但是，应注意到，外层 116、118 和/或 120 可由为结构 100 提供所需性能的本领域技术人员熟知的任何材料组成。

可替换地，如图 2B 和图 2C 所示，第一挤出物 113 可与一层或多层材料共挤塑，而不是用粘合层 114 包胶。现在参考图 2B，可在第一挤出物 113 的一个表面上将第一挤出物 113 与粘合层 130 共挤塑。可在第一挤出物 113 的相对表面上共挤塑另一个粘合层 132。粘合层 130、132 可以是相同材料，或者替换地，可由不同材料组成。根据粘附其上的材料的类型，粘合层 130、132 可以不同，以便形成外层 116、118 和/或 120。然而，可在其上叠加任何类型的层，这对本领域的技术人员而言显而易见。

另外，第一挤出物 113，其包括阻挡层 110 和第一粘合层 112，可具有粘合层 134，层 134 如图 2C 所示仅在第一挤出物 113 的一个表面上共挤塑。另外，在第一挤出物 113 的相对表面上可不存在粘合层。另外，在粘合层 134 上可层压外层 116、118。

紧贴 EVOH 阻挡层共挤塑、层压或布置的常规粘合层一般由接枝了马来酸酐的聚乙烯树脂组成。然而，如前所述，马来酸酐倾向于与 EVOH 共聚物链反应，引起马来酸酐接枝的聚乙烯与 EVOH 之间发生交联。许多交联会降低阻隔层的品质，并可进一步降低膜的光学透明性，引起波状的“毛玻璃”外观。

因此，本发明中可使用其它材料作为粘合层，用于对 EVOH 阻隔层包胶、与其共挤出、向其层压或以其它方式紧贴其配置。例如，已经确定，优选的乙烯、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的酸性三元共聚物能很好地将 EVOH 阻隔层固定到该膜结构的外层，同时保护 EVOH 阻隔层在挤出硬件中不受高温和长停留时间的破坏。而且，酸性三元共聚物可用作以下后续阻隔层的粘合层：EVOH；EVOH/尼龙共混物；EVOH/聚乙烯(“PE”)共聚物；聚酰胺和丙烯腈。虽然酸性三元共聚物可能不能与 EVOH 很好地粘合，但是，本发明允许 EVOH 与酸性三元共聚物经历长停留时间，以便彼此充分粘合。

此外，聚酰胺或俗称的尼龙也可充分地将 EVOH 粘合到外部基材层上。聚酰胺粘合层可在相对低熔融温度粘合到以下阻隔层上：EVOH、EVOH/尼龙共混物、EVOH/PE 共聚物以及聚酰胺。而且，酸性三元共聚物和尼龙可为 EVOH 提供良好粘合性，但却不引起马来酸酐所具有的光学透明度问题。

还应当注意到，尽管酸性三元共聚物和尼龙可用于如上述的包胶，但不应当将它们限于这一点上。具体地，可将粘合到 EVOH 上的酸性三元共聚物和尼龙粘合层用于对于本领域技术人员而言显而易见的任何制膜法中，包括共挤塑法和层压法。

而且，尽管当作粘合剂使用与 EVOH 一起时，接枝到 PE 上的马来酸酐可能引起透明度问题，但是，仍会使用马来酸酐，尤其当透明度无关紧要时。接枝了马来酸酐官能团的聚乙烯可粘合到以下阻隔层上：EVOH、EVOH/尼龙共混物、EVOH/PE 共聚物、聚酰胺和 PVdC-MA。

可用于粘合到阻隔层上并将该阻隔层结合到外层上的其它粘合层可包括：聚苯乙烯嵌段共聚物、优选用于粘合到丙烯腈阻隔层上。此外，可将乙烯丙烯酸共聚物(“EAA”)用于对 PVdC-MA 或丙烯腈阻隔层的粘合。

如图 2A—2C 中所示的粘合层 114、130、132 和/或 134 可以帮助将粘合层 112 粘合到基材上，这些基材可被配置到该膜结构的外侧表面上。通常可在较高温度熔融和/或共挤塑粘合层 114、130、132 和/或 134，因为粘合层 112 保护了阻隔层 110。EVOH 受到粘合层 112 的保护，这一事实允许使用足够将粘合层 114、130、132 和/或 134 粘合到外基材层上的高温。

粘合层 114、130、132 和/或 134 可包含以下任意种类：酸性三元共聚物、马来酸酐接枝的聚乙烯、EMA、EVA 或聚苯乙烯嵌段共聚物。而且，EMA 可用于将粘合层 112 结合到以下外层上：取向聚酯、取向聚丙烯、取向尼龙、金属箔、纸和纸板。进而，EVA 可用作粘合层 114、130、132 和/或 134，用于将粘合层 112 粘合到取向聚酯、金属箔、单轴取向聚丙烯或高密度聚乙烯(“HDPE”)、纸和纸板上。最后，可将聚乙烯，例如低密度(“LDPE”)、线性低密度聚乙烯(“LLDPE”)、中密度聚乙烯(“MDPE”)和 HDPE 用作粘合层 114、130、132 和/或 134，以便将粘合层 112 结合到除双轴取向聚丙烯、单轴取向聚丙烯或 HDPE 之外的许多其它类型的层上。

可将阻隔层 110、粘合层 112、114、130、132 和/或 134 层压到基材上形成完整的膜结构。如图 2A 和 2B 所示，这些基材包括：外层 116、118 和/或 120。这些基材可由任何以下材料组成：取向聚酯及其变体包括金属化聚酯、取向聚丙烯及其变体包括金属化 PP、双轴取向尼龙、金属箔、单轴取向 PP 或 HDPE、纸和纸板、非取向尼龙或 EVOH/尼龙共混物，包括它们的金属化变体、挤压涂敷的 PET/尼龙、单位置催化(“SSC”)的聚烯烃以及含离子交联聚合物。应当注意到：以上列举的基材是非穷举的，任何聚合物可为了任何目的作为基材使用，只要这对本领域技术人员而言显而易见。下表列出了常见基材及通常用作粘合剂的材料。另外，该表列出了足够将粘合剂材料粘合到这些基材上所必需的熔融温度。

不同基材所需的适当粘附条件	
基材类型	粘合剂 (熔融温度)
PET	PE(610°F), EMA(610°F)
取向聚丙烯	EMA(550°F)
金属箔	酸性共聚物(550°F), 离子交联聚合物(610°F), PE (610°F)
纸	EVA(550°F), PE(550°F), 离子交联聚合物(550°F)
玻璃纸	EVA(550°F), PE(610°F)
PVDC	EVA(550°F), PE(610°F)
双轴取向尼 龙	酸性共聚物(550°F), 离子交联聚合物(610°F), PE(610°F)

### 优选的膜结构

结构 1		
层	组分	熔融温度
外层 118	EVA	无 (NA)
外层 116	取向聚丙烯	无 (NA)
粘合层 114, 130	EMA, PE 或其它 PE 共聚物	550—610°F
粘合层 112	酸性三元共聚物或接枝于 PE 聚合物的马来酸酐	400—450°F
阻隔层 110	EVOH 或 EVOH 共混物	400—450°F
粘合层 112	酸性三元共聚物或马来酸酐接枝到 PE 聚合物	400—450°F
粘合层 114, 132	EMA, PE 或其它 PE 共聚物	~610°F
外层 120	聚酯	无 (NA)

如结构 1 中所示, 并与图 2A 或 2B 中显示的膜结构相对应, EVOH 或 EVOH 共混物 (>75%EVOH) 可以用作阻隔层 110, 作为粘合层 112 的酸性三元共聚物或接枝马来酸酐的 PE 包胶 EVOH 阻隔层 110。在优选实施方案中, EVOH 阻隔层可以被酸性三元共聚物包胶, 在第一温

度下形成第一挤出物 113，该温度相对较低，因为 EVOH 和酸性三元共聚物均会在 400°F—450°F 相同的温度范围内，优选在 410°F 挤出。接着，PE 共聚物或其共混物可以与 EVOH 和酸性三元共聚物或马来酸酐形成的第一挤出物共挤塑，形成与图 2B 膜结构对应的膜结构。替换地，可进料第一挤出物 113 经过第二包胶机，从而用 PE 共聚物，例如，举例来说，EMA 将第一挤出物包胶，由此形成与图 2A 膜结构相对应的膜结构。

5 优选，粘合层 114、130 为 EMA 的。为了将 EMA 充分粘合到取向聚丙烯层上，如结构 1 所示，应该在约 550 °F 的温度挤出该 EMA。而且，粘合到 PET 外层 120 上的粘合层 114、132 应该在约 610°F 的温度下挤出，以便充分粘合到 PET 上。如前述，粘合层 112 保护 EVOH 阻隔层免受粘合层 114、130 和/或 132 包胶或共挤塑时的高温或长时间停留影响。

结构 2		
层	组分	熔融温度
外层 118	EVA	无 (NA)
外层 116	OPP 或双轴取向尼龙	无 (NA)
粘合层 114, 130	LDPE, EMA 或其它 PE 共聚物(有或没有马来酸酐官能度)	550—610°F
粘合层 112	尼龙	440—470°F
阻隔层 110	EVOH 或 EVOH 共混物	400—450°F
粘合层 112	尼龙	440—470°F
粘合层 114, 132	LDPE, EMA 或其它 PE 共聚物(有或没有马来酸酐官能度)	~610°F
外层 120	聚酯或其它	无 (NA)

15

如结构 2 中所示，并与图 2A 或 2B 显示的膜结构相对应，EVOH 或 EVOH 共混物 (>75%EVOH) 可以用作阻隔层 110，作为粘合层 112 的尼龙包胶 EVOH 阻隔层 110。EVOH 阻隔层可以在 400°F—450°F 的温度范围，优选在 410°F 内挤出，而且可被尼龙包胶，其可在 440°F—



470°F 温度范围内，优选在 450°F 挤出。接着，含有 LDPE 或 EMA 的粘合层 114、130 和/或 132 可以与 EVOH 和尼龙形成的第一挤出物 113 5 包胶或相反共挤塑，形成与图 2A 或 2B 膜结构相对应的膜结构。为了将 LDPE 或 EMA 充分粘合到取向聚丙烯层上，如结构 2 中所示，LDPE 或 EMA 应该在约 550°F 的温度下挤出。而且，粘合到 PET 外层 120 上的含有 LDPE 或 EMA 的粘合层 114、132 应该在约 610°F 的温度挤出，以便充分粘合到 PET 上。如前述，粘合层 112 保护 EVOH 阻隔层免受粘合层 114、130 和/或 132 包胶或共挤塑时的高熔融温度或长停留时间影响。

10

结构 3		
层	组分	熔融温度
外层 118	EVA 或其它	无 (NA)
粘合层 114, 130	LDPE	580—620°F
粘合层 112	酸性三元共聚物	400—450°F
阻隔层 110	EVOH	400—450°F
粘合层 112	酸性三元共聚物	400—450°F
粘合层 114, 132	LDPE	~610°F
外层 120	聚酯或其它	无 (NA)

结构 3 可对应图 2B 的膜结构，不同的是，没有外层 116。换句话说，结构 3 可以具有 EVOH 的阻隔层 110，其被粘合层 112 包胶，112 15 优选地包括酸性三元共聚物。再次地，EVOH 和酸性三元共聚物可在 400°F—450°F 之间的温度挤出。粘合层 114、130 和/或 132 可包胶，或相反与包含 EVOH 和酸性三元共聚物的第一挤出物 113 共挤塑。粘合到含 EVA 的外层 118 上的粘合层 114、130 可在 580°F—620°F 之间的某一温度挤出。粘合到含 PET 的外层 120 上的粘合层 114、132 可在约 610°F 的温度挤出。去除 OPP 层允许使用 LDPE 作为粘合层 114 或 130。

20

结构 4		
层	组分	熔融温度
外层 118	EVA 或其它	无 (NA)
外层 116	取向聚丙烯或双轴取向尼龙	无 (NA)
粘合层 114, 130	接枝了马来酸酐的 PE	580—620°F
粘合层 112	尼龙	440—470°F
阻隔层 110	EVOH 或 EVOH/尼龙混合物	400—450°F
粘合层 112	尼龙	440—470°F
粘合层 114, 132	接枝了马来酸酐的 PE	~610°F
外层 120	聚酯或双轴取向尼龙	无 (NA)

结构 4 举例说明本发明的另一个优选实施方案。在本实施方案中，阻隔层 110 可以是 EVOH 或与尼龙共混的 EVOH，其使含尼龙的粘合层 112 包胶该阻隔层 110。再次地，可在大体相同的温度下挤出并包胶阻隔层 110 和第一粘合层 112，以保护阻隔层免于因受热或长时间停留造成的降解。进而，粘合层 114、130 和/或 132 可包括与马来酸酐官能团接枝的聚乙烯共混的聚乙烯，而且可包胶该阻隔层和第一粘合层，或者可相反与其共挤塑。该粘合层 114、130 和/或 132 可在与阻隔层和粘合层 112 相比较高的温度下挤出：约 580°F 到约 620°F。外层 116 可以包括取向聚丙烯层或配置在粘合层 114 或 130 与外层 118 之间的尼龙层，可包含 EVA 或其它材料的密封剂层。进而，外层 120 可为 PET 或双轴取向尼龙。另一个实施方案可以在粘合层 114 或 130 与外层 118 之间不配置外层 116。

应当理解，对本领域技术人员而言，针对这里所描述的目前优选实施方案的各种变化和修改是显而易见的。在不背离本发明精髓和范围以及不减少其所伴随优点的情况下，可以做出这些变化和修改。因此，试图用所附的权利要求覆盖这些变化和修改。

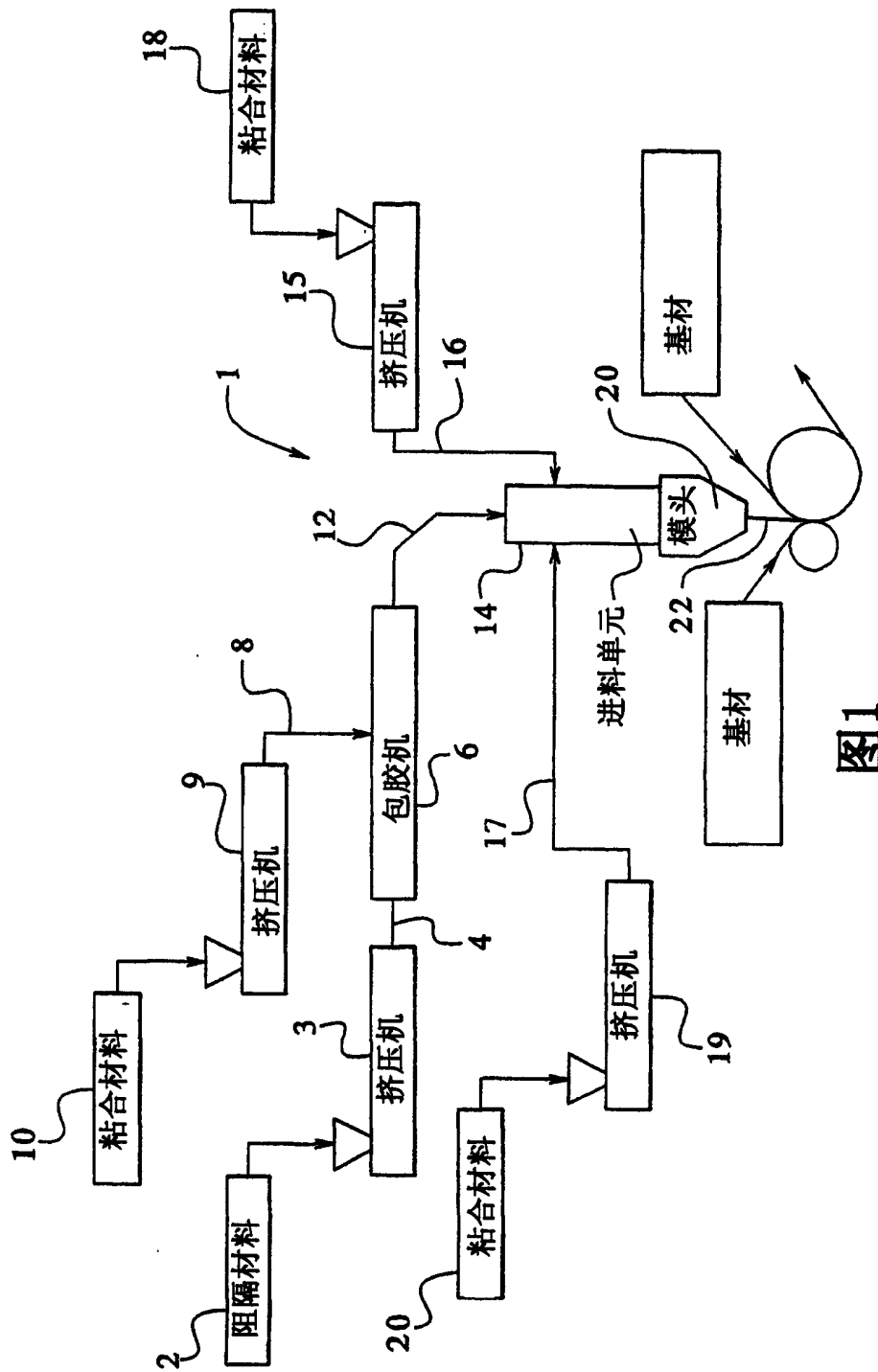


图1

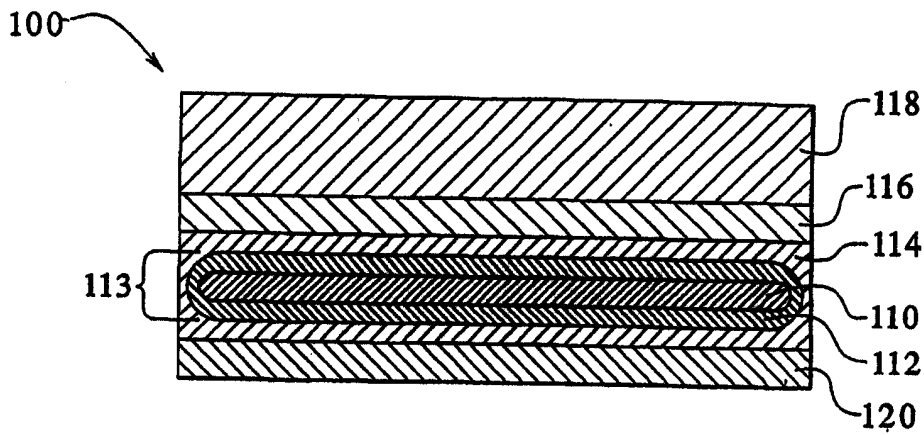


图2A

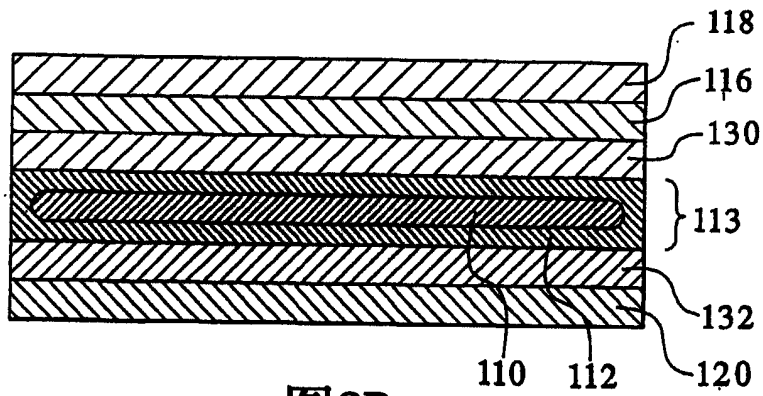


图2B

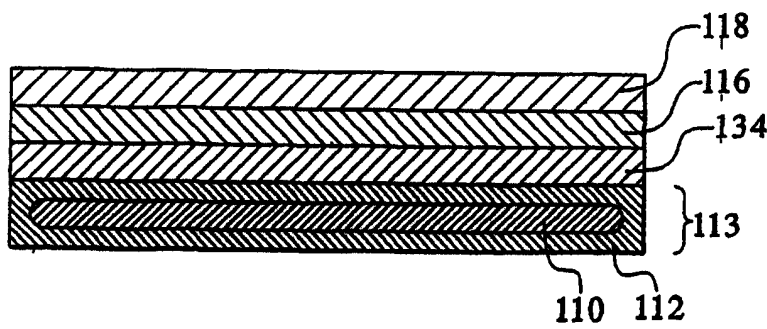


图2C