(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108349207 B
(45)授权公告日 2021.07.06

(21)申请号 201680064091.2
(22)申请日 2016.10.25
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108349207 A
(43)申请公布日 2018.07.31
(30)优先权数据
EP15192208.5 2015.10.29 EP
EP15192206.9 2015.10.29 EP
EP15192211.9 2015.10.29 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.05.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/075694 2016.10.25
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/072121 EN 2017.05.04
(73)专利权人 利乐拉瓦尔集团及财务有限公司
地址 瑞士普利
(72)发明人 皮埃尔·法耶 切萨雷·洛伦泽蒂
杰罗姆·拉利俄
弗朗西斯科·皮斯乔蒂
(74)专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263
代理人 樊英如 张华
(51)Int.Cl.
B32B 7/12(2006.01)
B32B 27/08(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
B32B 27/32(2006.01)
B32B 27/36(2006.01)
B65B 51/04(2006.01)
B65D 85/72(2006.01)
(56)对比文件
CN 103608178 A,2014.02.26
CN 102470642 A,2012.05.23
JP 2002200694 A,2002.07.16
JP 2008248374 A,2008.10.16
JP 2004314407 A,2004.11.11
CN 104334711 A,2015.02.04
审查员 李闪

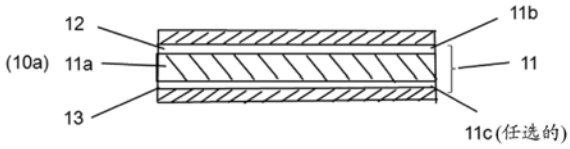
权利要求书2页 说明书16页 附图8页

(54)发明名称

用于包装的层压阻隔膜和覆盖边缘的条带

(57)摘要

本发明涉及具有类金刚石碳的PECVD阻隔涂层的层压阻隔膜，并且涉及制造这种膜的方法，并且还涉及由这种膜制造的覆盖边缘的条带，这种膜特别是用于液体纸盒包装。本发明还涉及包含覆盖边缘的条带的包装容器，特别是涉及用于液体食品包装的包装容器。



CN 108349207 B

1.用于液体纸盒包装容器中的覆盖边缘的可热封阻隔条带(26),其由层压阻隔膜制成,所述层压阻隔膜包括基层,所述基层具有在所述基层的第一侧上的第一非晶态DLC涂层,经涂覆的所述基层进一步具有在经涂覆的所述基层的第一侧上的与所述第一非晶态DLC涂层邻接接触的第一最外的不透液可热封聚合物层(12)以及在所述基层的相对的第二侧上的第二最外的不透液可热封聚合物层(13)。

2.根据权利要求1所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述基层在其第二侧上具有增粘底涂料涂层(11c),所述第二侧与涂覆有所述第一非晶态DLC涂层的所述侧相对,并且其中所述基层通过所述增粘底涂料涂层与所述第二最外的不透液可热封聚合物层(13)结合。

3.根据权利要求2所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述增粘底涂料涂层(11c)是第二非晶态DLC涂层。

4.根据前述权利要求中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述可热封聚合物为聚烯烃。

5.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中通过中间热塑性结合层(16)将所述第一非晶态DLC涂层层压并结合到另一个相同的第二经DLC涂覆的基层,其中所述第二经DLC涂覆的基层中的基层与所述第一最外的不透液可热封聚合物层接触。

6.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述基层是聚合物膜,所述聚合物膜选自由基于聚酯,聚酰胺,乙烯乙烯醇共聚物,聚烯烃以及任何前述聚合物的共混物中的任何一种的膜,或具有包含任何前述聚合物或其共混物的表面层的多层膜组成的组。

7.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述基层是聚合物膜,所述聚合物膜选自由基于聚酯,聚酰胺,聚乙烯乙烯醇共聚物或其共混物中的任何一种的膜,或具有包含前述聚合物或其共混物中的任何一种的表面层的多层膜组成的组。

8.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第一非晶态DLC涂层以2nm至100nm的厚度施加。

9.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第一非晶态DLC涂层以5nm至40nm的厚度施加。

10.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第一非晶态DLC涂层以10nm至40nm的厚度施加。

11.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第一非晶态DLC涂层以10nm至35nm的厚度施加。

12.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第一非晶态DLC涂层为增粘涂层并且以2nm至50nm的厚度施加。

13.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第一非晶态DLC涂层为增粘涂层并且以2nm至10nm的厚度施加。

14.根据权利要求1-3中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第一非晶态DLC涂层为增粘涂层并且以2nm至5nm的厚度施加。

15.根据权利要求3所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带,其中所述第二非晶态DLC涂层

以2nm至50nm的厚度施加。

16.根据权利要求3所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带，其中所述第二非晶态DLC涂层以2nm至40nm的厚度施加。

17.根据权利要求3所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带，其中所述第二非晶态DLC涂层以2nm至10nm的厚度施加。

18.根据权利要求3所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带，其中所述第二非晶态DLC涂层以2nm至5nm的厚度施加。

19.包装容器(50a;50b;50c;50d)，其包括根据权利要求1-18中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带。

20.制造根据权利要求1-18中任一项所述的覆盖边缘的可热封阻隔条带的方法，该方法包括以下步骤:通过将非晶态DLC涂层气相沉积到预制的基层上来层压阻隔膜，并且在经DLC涂覆的基层的两侧上分别层压第一和第二最外的不透液可热封聚合物层，

所述方法进一步包括对所述经DLC涂覆的基层进行表面处理的步骤，然后才是将所述第一和第二最外的不透液可热封聚合物层层压到经表面处理的所述经DLC涂覆的基层上的步骤。

21.根据权利要求20所述的方法，其中所述第一和第二最外的不透液可热封聚合物层中的至少一个通过将熔融聚合物挤出涂覆到所述经DLC涂覆的基层上来施加。

用于包装的层压阻隔膜和覆盖边缘的条带

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层压阻隔膜，该层压阻隔膜包含具有非晶态的类金刚石碳的气相沉积阻隔涂层的基层，特别是用于液体食品包装的层压阻隔膜，以及涉及用于制造该层压阻隔膜的方法。

[0002] 此外，本发明涉及由本发明的层压阻隔膜制成的可热封边缘覆盖条带和包含该条带的包装容器，以便覆盖包装材料的搭接接缝或搭接密封部，包装容器通过折叠成型和热封制造。特别地，本发明涉及一种用于液体食品包装的包装容器，其包括层压阻隔膜或可热封覆盖边缘的条带。

背景技术

[0003] 用于液体食品的一次性使用一次性类型的包装容器通常由基于纸板或厚纸板的包装层压材料生产。一种这样的通常出现的包装容器以Tetra Brik Aseptic®商标出售，主要用于液体食品(例如牛奶、果汁等)的无菌包装，出售用于长期环境储存。这种已知包装容器中的包装材料通常是包括纸或纸板主体或芯层和外部不透液热塑性塑料层的层压材料。为了使包装容器气密，特别是氧气气密，例如用于无菌包装和包装牛奶或果汁的目的，这些包装容器中的层压材料通常包括至少一个附加层，最通常地包括铝箔。

[0004] 在层压材料的内侧上，即用于面向由层压材料生产的容器的填充的食品内容物的一侧，存在施加到铝箔上的最内层，该最内的内侧层可以由一层或几个部分层构成，包含可热封热塑性聚合物，例如结合剂聚合物和/或聚烯烃。同样在主体层的外侧，存在最外可热封聚合物层。

[0005] 包装容器通常通过现代高速包装机生产，这种类型包装机从包装材料幅材或包装材料预制坯料形成包装、并将其填充和密封。因此，包装容器可以通过以下方式制造：通过将最内和最外可热封热塑性聚合物层焊接在一起将幅材的两个纵向边缘在搭接接头中彼此结合在一起，将所述层压包装材料幅材重整成管。该管用预期的液体食品填充，然后通过管的彼此之间相距预定距离的重复的横向密封件或者管的在管中的内容物水平面下的预定距离的重复的横向密封件将该管分成单独的包装。通过沿着横向密封件的切口将包装与管分离，并且通过沿着包装材料中制备的折痕线折叠成形而得到期望的几何构型，通常为平行六面体或立方体。

[0006] 这种连续管形成、填充和密封包装方法构思的主要优点在于，可以在管形成之前连续灭菌幅材，从而提供无菌包装方法的可能性，该方法即这样的一种方法，其中待填充的液体内容物以及包装材料本身的细菌减少，并且填充的包装容器在干净的条件下生产，使得填充的包装物即使在环境温度下也可以长时间储存，而没有微生物在被填充的产品中生长的风险。如上所述，Tetra Brik®型包装方法的另一个重要优势是连续高速包装的可能性，这对成本效率具有相当大的影响。

[0007] 用于敏感液体食品(例如牛奶或果汁)的包装容器也可以由本发明的层压包装材料的片状坯料或预制坯料制成。从折叠成平坦的包装层压材料的管状坯料开始，首先通过

将坯料制造成形成开口管状容器封装体来生产包装，其中一个开口端通过折叠和热封整体端面板来封闭。如此封闭的容器封装体通过其开口端填充所讨论的食品(例如，果汁)，该开口端然后通过进一步折叠和热封相应的整体端面板来封闭。由片状和管状坯料制成的包装容器的示例是传统的所谓的山形顶包装。也有这种类型的包装，其具有由塑料制成的模制顶部和/或螺旋帽。

[0008] 包装层压材料中的铝箔层提供了相当优于大多数聚合物气体阻隔材料的气体阻隔性能。传统的用于液体食品无菌包装的基于铝箔的包装层压材料仍然是目前市场上可用的在其性能水平上最具成本效益的包装材料。但也可以使用其它阻隔材料层，例如聚酰胺或乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)。

[0009] 根据上述任何成形/填充/密封技术生产的包装件在上述搭接接头的区域中显示内部和外部自由暴露的切口边缘。当包装容器充满固体或半固体内容物时，这种切口边缘几乎不会或永远不会引起问题，而另一方面，当包装容器充满液体内容物时，确实会出现问题。特别是，当包装容器由包括纸或纸板层的包装层压材料制造时，就存在问题。与液体内容物直接接触的纸板的自由切口边缘容易吸收液体(边缘芯吸)，液体可因此渗透到包括纸或纸板层的层压包装材料中，并使填充的包装容器变得湿透且不可操纵。

[0010] 为了抵消边缘芯吸中的问题，基于纸或纸板的包装容器因此设置有覆盖边缘的保护件，通常以层压的可热封的覆盖边缘的条带的形式设置，所述覆盖边缘的保护件施加在包装容器的内侧，以保护边缘芯吸纤维切口边缘不与液体内容物直接接触。

[0011] 根据一种方法，在填充机中将这种覆盖边缘的条带沿着平坦的包装材料幅材的一个纵向边缘施加并固定，使得其具有从纵向边缘突出的自由条带边缘。随后将设置有条带的平坦的包装材料幅材重整成管，其中如上所述，幅材的两个纵向边缘在搭接接头中朝向彼此折叠并且永久地结合。在填充机中形成管的过程中，将伸出的自由条带边缘折叠成抵靠第二纵向幅材边缘的搭接内侧的平坦邻接件并且通过热封以使得第一纵向幅材边缘的面向管的内部的切口边缘被完全覆盖并且防止边缘芯吸这样的方式固定地密封到该搭接内侧上。

[0012] 根据另一种方法，将突出的自由条带边缘围绕第一纵向幅材边缘的切口边缘折叠成抵靠第一纵向幅材边缘的另一侧(外侧)的平坦邻接件，其在幅材重整成管之前抵靠该另一侧(外侧)固定。此后，如先前的情况那样，幅材的两个纵向边缘相互抵靠折叠并且通过热封在搭接接头中彼此永久地结合。

[0013] 无论覆盖边缘的条带是根据上述两种方法中的第一种还是第二种来施加，在两种情况下当然都要求整个带材施加和边缘覆盖周期可以以使得通过施加的覆盖边缘的条带保证防止边缘芯吸的必要保护这样的方式完成。因此，为了满足这一要求，该条带必须是可热封的以便使包装材料的密封表面对接，并且进一步必须能够有效且有利地执行热封操作，即使在今天的现代填充机器运行所采用的高生产输出速度下也如此。在生产所谓的无菌包装容器时，这一要求是特别重要的，其中，包装食品将可靠地储存非常长的货架期，而包装容器或包装容器中包装的食品都没有遭遇在其货架期内被摧毁或变得不能使用的风险。

[0014] 包含纸或纸板层和外部的不透液体的聚乙烯(通常为低密度聚乙烯(LDPE))涂层的商业纸或纸板基包装容器中的现有技术覆盖边缘的条带具有聚对苯二甲酸乙二醇酯

(PET)基层和外部的聚乙烯(例如低密度聚乙烯(LDPE))热可热封塑料涂层。

[0015] 用于相同目的的另一种现有技术条带显示了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的基层和包含茂金属催化的线性低密度聚乙烯(茂金属-LLDPE(mLLDPE))的外部可热封的塑料涂层。将这种聚乙烯包含在最外部的可热封层中的优点是可以形成更稳健、坚固且持久的密封接头,因为这样的聚乙烯可以拓宽操作的温度范围,在该温度范围内可形成足够强的热封。

[0016] 一些基层在包含湿敏聚合物材料(例如聚酰胺或乙烯乙烯醇共聚物)时可能在暴露于湿气或潮湿条件下可能会损坏,这是在其用作液体包装容器内部的覆盖边缘的条带时的情况。基层中的聚合物材料然后可能膨胀并失去其氧气和香味阻隔性质,并且可能被导致从相邻的粘合剂层、底涂料层和聚烯烃层分层,所述粘合剂层、底涂料层和聚烯烃层通常在这样的层压覆盖边缘的条带中围绕基层。为了保持这些层之间的粘合性,在潮湿或润湿的条件下,层压结构中可能需要粘合剂或底涂料。许多这样的粘合剂或底涂料优选不与食品和饮料接触。用于这种条带中的可能的粘合剂或底涂料组可能因此仅限于极少数,因此它们都适用于食品包装并且能够保持足够的阻隔性能。这种额外的粘合剂材料或粘性聚合物也给层压阻隔结构带来了另外的复杂性和成本。

发明内容

[0017] 因此,本发明的目的是克服或至少减轻用于包装的可热封层压阻隔膜和可热封的覆盖边缘的条带和贴片中的上述问题。

[0018] 本发明的一个目的是提供一种层压阻隔膜,其在用作液体食品包装容器中的覆盖边缘的条带时具有维持的氧气阻隔性能和密封性能。

[0019] 另一个目的是提供一种层压阻隔膜,其在用作液体食品包装容器中的覆盖边缘的条带时具有改进的氧气阻隔性能和良好密封性能。

[0020] 另一个目的是提供一种层压阻隔膜,其在用作液体食品包装容器中的覆盖边缘的条带时具有改进的氧气阻隔性能,维持的对芳香物质的阻隔性能和改进的耐化学物质性能以及良好的密封性能。

[0021] 另一个目的是提供这样一种层压阻隔膜,其保持在潮湿和润湿的条件下,并且当暴露于侵蚀性迁移的食物物质如游离脂肪酸等时具有良好的完整性,即其在液体食品包装条件下具有在膜结构内的层压层之间的良好的粘附性。

[0022] 另一个目的是提供根据上述任何一处所述的层压阻隔膜,而不使用额外的化学底涂料或粘合剂,化学底涂料或粘合剂从环境和食品安全方面来看可能是不太优选的,并且其能够提高生产效率。

[0023] 本发明的一个具体目的是实现一种制造用于液体食品的无菌包装容器的这种阻隔膜和覆盖边缘的条带的方法,其将能够提高生产效率并减少制造步骤的数量,诸如消除干燥底涂料的步骤等。

[0024] 本发明的另一个目的是提供一种用于在环境条件下保持营养品质的长期无菌储存液体食品的包装容器,其由具有良好气体阻隔性能的基于纸或纸板的可热封包装层压材料制成,该包装容器的内侧搭接边缘被密封并且被本发明的覆盖边缘的条带覆盖。

[0025] 因此,根据本发明,这些目的可以通过所限定的层压阻隔膜、覆盖边缘的条带和制

造层压阻隔膜的方法以及包装容器来实现。

[0026] 就本发明而言，术语“长期储存”意指包装容器应能够在环境条件下保持包装食品的品质(即营养价值)、卫生安全性和味道至少1或2个月，例如至少3个月，优选更长，例如6个月，例如12个月或更长。术语“包装完整性”通常是指包装耐久性，即对包装容器的泄漏的抵抗力。对这种性质的主要贡献是在包装层压材料内，在层压包装材料的相邻层之间提供良好的内部粘合性。另一个贡献来自于材料对材料层内的缺陷(如针孔、破裂等)的抵抗力，另一个贡献来自密封接头的强度，通过密封接头的强度在形成包装容器时将材料密封在一起。关于层压包装材料本身，完整性质因此主要集中在各个层压层与其相邻层的粘合性以及单个材料层的质量上。关于层压阻隔膜和覆盖边缘的条带，通过层压膜结构的各层之间的内部粘合以及层压膜和包装材料(即包装容器壁)之间的密封性能两者来提供完整性。

[0027] 根据本发明的第一方面，总体目标通过用于液体纸盒包装容器中的覆盖边缘的条带或贴片的层压阻隔膜来实现，所述层压阻隔膜包括基层，所述基层具有在所述基层的第一侧上的第一非晶态的类金刚石碳(DLC)涂料涂层，经涂覆的所述基层进一步具有在这样经涂覆的所述基层的第一侧上的与所述第一DLC涂层邻接接触的第一最外的不透液可热封聚合物层以及在所述基层的相对的第二侧上的第二最外的不透液可热封聚合物层。

[0028] 非晶态的DLC涂层通过气相沉积施加到基层上并且因此它与基层的表面邻接。根据一个实施方式，基层是聚合物膜基底。

[0029] 根据一个实施方式，所述膜层压材料的基层在其第二侧上具有增粘底涂料涂层，所述第二侧与涂覆有所述第一DLC涂层的所述侧相对，并且其中所述基层通过所述增粘底涂料涂层与所述第二最外的不透液可热封聚合物层结合。所述增粘底涂料涂层可以由包含一种或多种选自氨基硅烷和聚乙烯亚胺的化合物的组合物形成。

[0030] 然而，根据具体的实施方式，所述增粘底涂料涂层是第二非晶态的类金刚石碳(DLC)涂料涂层。第二非晶态的DLC涂层通过气相沉积施加到基层的第二侧上并且因此也与基层的表面邻接接触。

[0031] 所述增粘底涂料涂层的用途是为了产生或改善与邻近的挤出涂覆的聚合物(例如基于聚烯烃的聚合物层)及其接触表面的粘合强度。

[0032] 根据层压包装材料的一个实施方式，将第一最外的不透液可热封聚合物层施加到经涂覆的基层上以与经DLC涂覆的基层的第一表面直接接触，即邻接。根据另一个实施方式，将第二最内的不透液可热封聚合物层施加到阻隔膜上以与经DLC涂覆的基层的第二表面直接接触，即邻接。

[0033] 根据另一个实施方式，可热封聚合物是聚烯烃，例如聚乙烯均聚物或共聚物或包含占大部分的这种聚乙烯聚合物的聚烯烃共混物。DLC涂层和挤出聚乙烯层之间的特别良好的粘合性，这是认为最外的可热封层中的聚合物应该主要包含乙烯单体单元的原因，无论其是在聚合物共混物中还是在乙烯共聚物中。

[0034] 根据一个具体实施方式，最外的可热封层包含选自由线性低密度聚乙烯(LLDPE)、茂金属-LLDPE(m-LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)，其两种或更多种的共混物或任何所述聚合物与LDPE的共混物组成的组中的聚乙烯。将这种聚乙烯包含在最外的可热封层中的优点是可以在更稳健的密封操作中形成更稳健和牢固的密封接头，因为这种聚乙烯可以拓宽操作的温度范围(temperature-window)，在该温度范围内，可以形成足够牢固的热封。在另

一个实施方式中，可以由两个或更多个不同聚合物的部分层构建最外的可热封层，以便彼此平衡稳健性和密封牢固性，例如用LDPE部分层和包含m-LLDPE的部分层彼此平衡稳健性和密封牢固性。

[0035] 根据不同的实施方式，通过中间热塑性结合层将第一经DLC涂覆的基层层压并结合到另一个相同或类似的第二经DLC涂覆的基层。

[0036] 因此通过中间热塑性结合层将第一经DLC涂覆的基层层压并结合到另一个相同或类似的第二经DLC涂覆的基层，所述膜层压材料进一步包括在所述第一经DLC涂覆的聚合物膜基底层的相对的、未层压的一侧上的第一最外的不透液可热封聚合物层和在所述第二经DLC涂覆的聚合物膜基底层的相对的、未层压的一侧上的第二最外的不透液可热封聚合物层。

[0037] 根据层压阻隔膜的一个实施方式，热塑性结合层将第一经涂覆的基层的DLC涂层的表面和第二经涂覆的基层的DLC涂层的表面结合在一起。根据另一个实施方式，热塑性结合层包含粘合性或热塑性聚合物。根据特定实施方式，热塑性粘结层与阻隔膜的第一表面直接接触，即邻接。

[0038] 根据一个实施方式，所述基层是聚合物膜，所述聚合物膜选自由基于聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，单轴或双轴取向PET(OPET，BOPET)，非或单轴或双轴取向2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)，取向或非取向聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)，聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)，聚酰胺，例如，取向聚酰胺(PA，OPA，BOPA)，乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)，聚烯烃，如聚丙烯，单或双轴取向聚丙烯(PP，OPP，BOPP)，聚乙烯，如取向或非取向高密度聚乙烯(HDPE)，线性低密度聚乙烯(LLDPE)和环烯烃共聚物(COC)、以及任何所述聚合物的共混物中的任何一种的膜，或具有包含任何所述聚合物或其共混物的表面层的多层膜组成的组。

[0039] 根据另一个实施方式，基层是包含阻隔聚合物的膜，阻隔聚合物也为膜提供一定的机械稳定性，诸如，例如聚酯(PET)，单轴或双轴取向的聚酯(BOPET)，聚酰胺(PA)，单轴或双轴取向的聚酰胺(OPA，BOPA)，乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)，取向的乙烯乙烯醇共聚物(BOEVOH)，两种或更多种所述聚合物的共混物或两种或更多种所述聚合物的共挤出层，诸如例如取向共挤出聚酰胺/乙烯乙烯醇共聚物/聚酰胺(PA/EVOH/PA)。

[0040] 根据另一个实施方式，所述基层是聚合物膜，所述聚合物膜选自由基于聚酯或聚酰胺或其共混物中的任何一种的膜，或具有包含所述聚合物或其共混物中的任何一种的表面层的多层膜组成的组。

[0041] 在另一个实施方式中，所述基层是聚合物膜，所述聚合物膜选自由基于聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，单轴或双轴取向PET(OPET，BOPET)，聚酰胺，取向聚酰胺(PA，OPA，BOPA)以及其共混物中的任何一种的膜，或具有包含任何所述聚合物或其共混物的表面层的多层膜组成的组。

[0042] 在另一个实施方式中，基层为聚酰胺膜，聚酰胺选自由脂族聚酰胺，如聚酰胺6或聚酰胺6,6，半芳族聚酰胺，如尼龙-MXD6或Selar，以及所述脂族和半芳族聚酰胺中的任何一些的共混物组成的组。

[0043] 根据另一个实施方式，所述第一非晶态的类金刚石碳DLC涂层以2nm至50nm的厚度施加，诸如以5nm至40nm，诸如10nm至40nm，诸如10nm至35nm的厚度施加。

[0044] 根据一不同的实施方式，所述第一非晶态的类金刚石碳DLC涂层为增粘涂层并且

以2nm至50nm的厚度施加，例如以2nm至10nm，例如2nm至5nm的厚度施加。

[0045] 根据另一个实施方式，所述第二非晶态的类金刚石阻隔涂层以2nm至50nm的厚度施加，例如以2nm至40nm，例如2nm至10nm，例如2nm至5nm的厚度施加。

[0046] 根据前述实施方式所述的层压阻隔膜，其中所述基层为取向PET膜，其可以具有8μm至12μm，优选10μm至12μm的厚度。

[0047] 较薄的聚合物膜基底在商业上确实存在并且在本发明的范围内将是可行的，但是从低于8μm的薄膜开始目前是不现实的，并且从工业中用于包装的涂覆和层压工艺的幅材处理观点来看，薄于4μm的膜将有难度。另一方面，厚于12-15μm的膜当然是可行的，但是从成本效益的观点来看，对于本发明的层压包装材料不太有意义。如果膜的厚度超过20μm，则可能会变得较硬并且柔韧不足以适合用作覆盖边缘的条带。根据一个实施方式，聚合物膜基底应该为18μm或更低，例如10-18μm厚的取向PET膜，例如10-12μm，如约12μm厚的取向PET膜。

[0048] 根据本发明的第二方面，提供了一种由如上所述的层压阻隔膜制成的覆盖边缘的可热封阻隔条带。

[0049] 根据本发明的第三方面，提供了一种包装容器，其包括所述覆盖边缘的可热封阻隔条带。

[0050] 根据本发明的第四方面，实现了制造如上所述的层压阻隔膜的方法，其包括以下步骤：将非晶态的类金刚石碳(DLC)涂层气相沉积到预制的基层上，并且将这样经DLC涂覆的基层在所述经涂覆的基层的两侧上层压到最外的不透液可热封聚合物层上。

[0051] 根据所述方法的一实施方式，其中所述最外的不透液可热封聚合物层中的至少一个通过将熔融聚合物挤出涂覆到所述经DLC涂覆的基层上。

[0052] 根据所述方法的另一实施方式，将所述最外的不透液可热封聚合物层中的至少一个以预制聚合物膜的形式层压到所述经DLC涂覆的基层上。

[0053] 根据一具体的实施方式，所述方法包括对所述经DLC涂覆的基层进行表面处理的另一步骤，然后才是将所述最外的不透液可热封聚合物层层压到经表面处理的所述经DLC涂覆的基层上的步骤。合适的表面处理是等离子体处理、电晕处理、火焰处理和其他氧化和/或还原表面处理。这种表面处理确保了在层压到加热和/或熔融聚合物层时新鲜的结合部位可用。

[0054] 根据所述方法的另一实施方式，可热封聚合物是聚烯烃，例如聚乙烯均聚物或共聚物或包含占大部分的这种聚乙烯聚合物的聚烯烃共混物。

[0055] 根据一个具体实施方式，最外的可热封层包含选自由线性低密度聚乙烯(LLDPE)、茂金属-LLDPE(m-LLDPE)、极低密度聚乙烯(VLDPE)，其两种或更多种的共混物或任何所述聚合物与LDPE的共混物组成的组中的聚乙烯。将这种聚乙烯包含在最外的可热封层中的优点是可以在更稳健的密封操作中形成更稳健和牢固的密封接头，因为这种聚乙烯可以拓宽操作的温度范围(temperature-window)，在该温度范围内，可以形成足够牢固的热封。在另一个实施方式中，可以由两个或更多个不同聚合物的部分层构建最外的可热封层，以便彼此平衡稳健性和密封牢固性，例如用LDPE部分层和包含m-LLDPE的部分层彼此平衡稳健性和密封牢固性。

[0056] 根据本发明的一个实施方式，所述聚合物膜基底层是聚合物膜，所述聚合物膜选

自由基于聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，单轴或双轴取向PET(OPET,BOPET)，单轴或双轴或非取向2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)，取向或非取向聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)，聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)，聚酰胺，例如，取向或非取向聚酰胺(PA,OPA,BOPA)，乙烯乙烯醇共聚物(EVOH)，聚烯烃，如聚丙烯，单或双轴取向聚丙烯(PP,OPP,BOPP)，聚乙烯，如取向或非取向高密度聚乙烯(HDPE)，线性低密度聚乙烯(LLDPE)和环烯烃共聚物(COC)、以及任何所述聚合物的共混物中的任何一种的膜，或具有包含任何所述聚合物或其共混物的表面层的多层膜组成的组。

[0057] 根据所述方法的一个实施方式，所述第一非晶态的类金刚石碳DLC涂层以2nm至50nm的厚度施加，诸如以5nm至40nm，诸如10nm至40nm，诸如10nm至35nm的厚度施加。

[0058] 根据所述方法的一个实施方式，所述第一非晶态的类金刚石碳DLC涂层为增粘涂层并且以2nm至50nm的厚度施加，例如以2nm至10nm，例如2nm至5nm的厚度施加。

[0059] 根据所述方法的一个实施方式，所述第二非晶态的类金刚石碳DLC涂层为增粘涂层并且以2nm至50nm的厚度施加，例如以2nm至10nm，例如2nm至5nm的厚度施加。

[0060] 由具有气相沉积的非晶态的类金刚石碳的阻隔涂层的层压阻隔膜制成的覆盖边缘的条带在许多方面表现出良好的性能，例如具有低的氧气透过率(OTR)，低的水蒸气透过率(WVTR)，良好的香气和气味阻隔性能，并且在随后的处理操作中具有良好的机械性能，例如在由材料生产包装中的折叠成型和密封操作中对层压包装材料进行热封的过程中具有良好的机械性能。

[0061] 具体而言，已经看到，根据本发明的层压阻隔膜通过在层压结构内的相邻层之间提供优异的粘附性并通过提供高质量的阻隔性能而具有优异的完整性。尤其是，对于液体和湿食品的包装，重要的是在湿包装条件下也保持层压阻隔膜内的层间粘附性。在各种类型的气相沉积阻隔涂层中，已经证实，通过等离子体涂覆技术，例如通过等离子体增强化学气相沉积PECVD，施加的这种DLC类型的气相沉积阻隔涂层具有优异的层压完整性。另一方面，来自其他类型的气相沉积化学物质的阻隔涂层(例如SiOx或AlOx涂层)在湿润和潮湿条件下不会在相同种类的层压材料中显示出良好的完整性。DLC涂层与聚烯烃(例如特别是聚乙烯)也在潮湿条件下的这种非凡的结合相容性是出人意料且令人惊讶的，并且使得这种阻隔膜特别适用于液体包装。

[0062] 随着时间的推移，在设计满足气体阻隔标准以及各种机械和其他物理性能的需求的层压包装材料时，已考虑各种气相沉积阻隔涂层。气相沉积阻隔涂层可以借助于物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)施加到膜材料的基底表面上。基底材料本身也可以具有一些性能，但是首先应该具有合适的表面性能，以能适合于接收气相沉积涂层，并且在气相沉积工艺中有效地工作。

[0063] 薄气相沉积层通常仅为纳米厚度，即具有纳米数量级的厚度，例如从1至500nm(50至5000埃)，优选从1至200nm，更优选从1至100nm，最优选1至50nm。

[0064] 通常具有一些阻隔性能，特别是水蒸气阻隔性能的一种常见类型的气相沉积涂层是所谓的金属化层，例如铝金属物理气相沉积涂层。

[0065] 这种基本上由铝金属组成的气相沉积层可具有5至50nm的厚度，这对应于不到1％的存在于用于包装的常规厚度(例如即6.3微米)的铝箔中的铝金属材料。尽管气相沉积金属涂层需要明显更少的金属材料，但它们最多只能提供低水平的氧气阻隔性能，并且需要

与另外的气体阻隔材料结合以提供具有足够阻隔性能的最终层压材料。另一方面，它可以补充进一步的气体阻隔层，其不具有水蒸气阻隔性，但对湿气相当敏感。

[0066] 气相沉积涂层的其他示例是氧化铝(AlOx，Al_2O_3)和氧化硅(SiOx)涂层。通常，这种PVD涂层更脆，并且较不适合通过层压结合到包装材料中，作为例外的金属化层，尽管通过PVD制成，但对于层压材料具有合适的机械性能，然而对于氧气通常提供较低的阻隔性。

[0067] 可以借助于等离子体增强化学气相沉积法(PECVD)来施加已经研究用于层压包装材料的其他涂层，其中在或多或少的氧化环境下将气相化合物沉积到衬底上。氧化硅涂层(SiOx)也可以例如通过PECVD工艺来施加，并且然后可以在某些涂覆条件和气体配方下获得非常好的阻隔性能。不幸的是，SiOx涂层在通过熔融挤出层压被层压到聚烯烃和其它相邻聚合物层上并且层压材料暴露于湿的或高度潮湿的包装条件下时，表现出不良粘合性能。需要特别昂贵的粘合剂或粘性聚合物以达到且维持用于液体纸盒包装的包装层压材料类型的足够粘附性。

[0068] 根据本发明，层压阻隔膜具有通过等离子体增强化学气相沉积工艺(PECVD)施加的来自非晶态的氢化碳(所谓的类金刚石碳(DLC))阻隔层的气相沉积涂层。DLC定义了一类非晶态的碳材料，其显示了金刚石的一些典型特性。优选地，烃气体(例如，乙炔或甲烷)在用于生产涂层的等离子体中用作工艺气体。如上所指出的，已经看到，这种DLC涂层在湿测试条件下对层压包装材料中的相邻聚合物或粘合剂层提供了良好和足够的粘附性。用聚烯烃，特别是聚乙烯和基于聚乙烯的共聚物，已经看到与相邻层压聚合物层(即附着或涂覆在DLC阻隔涂层上的聚合物层)的特别良好的粘附相容性。

[0069] 因此，DLC阻隔涂层为包含具有阻隔涂层的基层的层压阻隔膜，通过贡献良好的机械性能，对在各个方向上迁移穿过此类层压材料的各种物质的良好阻隔性能，以及通过导致层压材料中相邻聚合物层的优异粘合性，而提供良好的阻隔性和完整性。因此，包括具有DLC阻隔涂层的聚合物膜的基层的覆盖边缘的条带可以为包装容器提供氧气阻隔性质和水蒸气阻隔性质，以用于长期环境储存，例如储存长达2-6个月，如长达12个月。此外，DLC阻隔涂层为所包装的食品中存在的各种香气和风味物质，为可能出现在相邻材料层中的低分子物质以及为气味和除氧之外的其他气体提供良好的阻隔性能。此外，DLC阻隔涂层在涂覆在聚合物膜基底的基层上时具有良好的机械性能，当用作填充纸盒包装中的覆盖边缘的条带时耐受层压和层压阻隔膜的随后的热封和折叠成型。例如，聚酯和聚酰胺膜在气相沉积涂覆过程中为DLC涂层的初始化和生长提供了优良的基层和基底表面。涂覆过程中的有利条件导致涂层质量的改善，并且因此可以使涂覆层更薄并且仍然实现期望的阻隔性能以及粘合性和内聚性。

[0070] 涂覆有DLC阻隔涂层的双轴取向PET膜的裂纹起始应变COS可以高于2％，并且这通常可能与涂层的直到膜应变超过2％才会开始变差的氧气阻隔性能相关。

[0071] DLC阻隔涂层可以通过等离子体辅助涂覆技术，例如通过电容耦合到电源的磁控管电极等离子体，如美国专利7,806,981中所述，或者通过射频等离子体增强的化学气相沉积(感应耦合的)并使用含碳前体，如欧洲专利EP0575299B1中所述，而沉积到基底上。

[0072] 根据一实施方式，基层是厚度为12μm或更低，例如8-12μm的BOPET膜。取向膜通常表现出增强的强度和韧性以防撕裂或切穿膜，并且当包含在层压包装材料中时，这种膜可能导致打开包装时的困难。通过为基层选择尽可能薄的聚合物膜基底，可以获得高度柔性

的覆盖边缘的条带，其易于热封到包装材料表面。

[0073] PET膜是稳健的且具成本效益的膜，其具有良好的机械性能，这使得它们成为用于DLC气相沉积涂层的特别合适的基底，同时也是由于一些固有的耐高温性和对化学品和湿气的相对耐受性。PET膜的表面具有高平滑度，也对气相沉积的DLC涂层具有良好的亲和性，反之亦然。根据另一实施方式，基层是BOPET膜，其具有施加到BOPET膜另一侧的粘合底涂料涂层，以便在将膜层压成层压包装材料时提供更好的与阻隔膜两侧上的相邻层的结合。

[0074] 根据又一实施方式，基层是BOPET膜，其具有施加到BOPET膜另一侧的附加的DLC涂层，以便在将膜层压成层压包装材料时提供更好的与阻隔膜两侧上的相邻层的结合。

[0075] DLC涂层还具有可再循环的优点，而不会在再循环内容物中留下包含在自然界以及我们的周围环境中不天然存在的元素或材料的残留物。

[0076] 用于本发明的层压膜结构中的可热封不透液外层的合适热塑性聚合物的示例是聚烯烃，例如聚乙烯和聚丙烯均聚物或共聚物，优选聚乙烯，更优选选自低密度聚乙烯(LDPE)、线型LDPE(LLDPE)、单-位点催化剂茂金属聚乙烯(m-LLDPE)及其共混物或共聚物的聚乙烯。根据一个实施方式，可热封且不透液外层可以是m-LLDPE和LDPE的共混组合物以提供最佳层压和热封性能。

[0077] 根据一个替代实施方式，层压膜内部的(即在可热封外层与涂有阻隔或底涂料的基层之间的)合适的结合层或连接层也可以是所谓的粘合热塑性聚合物，例如改性的聚烯烃，其主要基于LDPE或LLDPE共聚物或具有含有单体单元(例如(甲基)丙烯酸单体或马来酸酐(MAH)单体)的含官能团(如羧酸或缩水甘油基官能团)的接枝共聚物，(即乙烯丙烯酸共聚物(EAA)或乙烯甲基丙烯酸共聚物(EMAA))，乙烯-(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物(EG(M)A)或MAH接枝聚乙烯(MAH-g-PE)。这种改性聚合物或粘性聚合物的另一个示例是所谓的离聚物或离聚物聚合物。优选地，改性聚烯烃是乙烯丙烯酸共聚物(EAA)或乙烯甲基丙烯酸共聚物(EMAA)。

[0078] 相应的改性聚丙烯基热塑性粘合剂或结合层也可以是有用的，具体取决于成品包装容器的要求。

[0079] 这种粘性聚合物层或连接层与相应外层在共挤出涂覆操作中一起施加。

[0080] 然而，通常，使用上述粘性聚合物对于结合到本发明的DLC阻隔涂层上不应是必需的。已经得出与作为相邻层的聚烯烃层(特别是聚乙烯层)的足够和充分的粘附性，其水平至少为200N/m，例如至少为300N/m。在LDPE层压之后24小时，用180°度剥离力测试设备(Telemetric Instrument AB)在室温下进行粘附性测量。在DLC/LDPE界面处进行剥离，剥离臂(arm)是阻隔膜。当需要时，在剥离过程中将蒸馏水滴加入到剥离的界面中，以评估在潮湿条件下，即层合包装材料已经被穿过材料层的来自储存在由层压材料制成的包装容器中的液体的迁移水分浸透时和/或通过储存在潮湿或高度潮湿的环境中而被浸透时的条件。给定的粘附性值以N/m给出，并且是6次测量的平均值。

[0081] 大于200N/m的干燥粘附性确保了这些层在正常包装制造条件下(例如，当弯曲和折叠形成层压材料时)不分层。这种相同水平的湿粘合确保了包装层压材料的层在填充和包装形成后在运输和分配以及储存期间不分层。

[0082] 最外的可热封聚合物层可以通过使用常用技术和机器直接涂覆到上面涂覆有DLC阻隔层的聚合物膜基底上，常用技术和机器例如是已知用于层压铝箔的那些，特别是用于

热层压(挤出)来自熔融聚合物的聚合物层到DLC阻隔涂层的那些。而且,使用预制的聚合物膜并通过局部熔化它(例如,通过用热缸或加热辊施加热量)而将其直接结合到阻隔物涂覆的载体膜上是可能的。此外,聚合物层溶剂层压(solvent lamination)到阻隔涂覆的膜上是可能的,但从环境观点来看,是次优选的。从以上可以看出,经DLC涂覆的阻隔膜可以以类似于铝箔阻隔层的方式在层压和转换成层压包装材料的方法中(即通过挤出层压和挤出涂覆)被处理。层压设备和方法不需要任何改性,例如不需要通过添加特定的粘性聚合物或粘合剂/连接层进行改性,这在先前已知的等离子体涂覆材料中可能是需要的。

[0083] 已经看到,当将DLC阻隔涂层表面层压到与其相邻的例如聚乙烯(如LDPE)层时,来自阻隔膜的贡献氧气阻隔性能提高至2-3倍的较高值。仅通过将本发明的DLC阻隔涂层层压到层压材料中来进行该阻隔改进不能用简单的层压理论来解释,根据该理论,

[0084] 1/OTR=SUMi(1/OTRi)

[0085] 但是,因此,改善总阻隔性超过每个层压层的OTR的单独贡献。相信DLC涂层与聚烯烃表面之间的优异粘附性导致两种材料之间特别好的一体化界面,从而改善氧气阻隔性能。

[0086] 在本发明的优选实施方式中,在干和湿(通过将水放置在剥离界面)(如上所述)条件下通过180°剥离测试方法测量的在DLC阻隔涂层和另外的层压结合聚合物层之间的剥离力强度高于200N/m,例如高于300N/m。大于200N/m的干燥粘附力确保层在正常制造条件下(例如,当弯曲和折叠形成层压材料时)不分层。相同水平的湿粘附性确保了包装层压材料的层在填充和包装形成之后在运输、分配和储存期间不分层。

[0087] 适用于形成本发明的液体纸盒包装容器的典型层压纸盒包装材料可以包括通常具有320mN弯曲力的纸或纸板主体层,并且还有施加在主体层的外侧上的不透液且可热封聚烯烃外层,该外侧将朝向在由包装层压材料制成的包装容器的外部。聚烯烃外层可以是可热封质量的常规低密度聚乙烯(LDPE),但也可包括其他类似聚合物,包括LLDPE。最内不透液且可热封层被布置在主体层的相对侧上,该侧将被引向由包装层压材料生产的包装容器的内部,即,最内层将直接与包装产品接触。由此将形成由层压包装材料制成的液体包装容器的最强密封件的最内可热封层包括一种或多种聚乙烯的组合,所述聚乙烯选自:LDPE、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、和通过在金属茂催化剂存在下使乙烯单体与C4-C8(更优选C6-C8)α-烯烃亚烷基单体聚合而制备的LLDPE(即所谓的茂金属-LLDPE(m-LLDPE))。最内可热封层可以替代地由相同或不同种类的LDPE或LLDPE或其共混物的两个或几个部分层组成。

[0088] 主体层被层压到阻隔膜或箔,其因此位于主体层和最内的可热封层之间。阻隔膜或箔可以是铝箔或阻隔涂覆的聚合物膜。

[0089] 在一个具体的实施方式中,这样的阻隔膜包括聚合物膜的基底层,例如厚度为12μm的取向PET膜,其在第一侧上涂覆有非晶态的DLC阻隔材料的PECVD气相沉积薄层,其厚度为2-50nm,例如5-40nm。在其相反的第二侧上,聚合物膜基底涂覆有增粘底涂料,在这种情况下是2-DEF,来自Mitsubishi Chemicals的底涂料组合物。替代地,聚合物膜基底可以涂覆第二非晶态的DLC涂层。第二非晶态的DLC涂层也可以增加阻隔性能,但也可以仅起增粘底涂料涂层的作用,并且然后可以具有低至2-4nm的厚度。

[0090] 因此阻隔涂覆膜的第一经DLC涂覆侧通过热塑性聚合物中间结合层或通过官能化的基于聚烯烃的粘性聚合物(在该实例中通过低密度聚乙烯(LDPE))层压到主体层上。中间

结合层通过将主体层和耐用阻隔膜朝向彼此挤出层压形成。中间结合层的厚度为7μm至20μm，更优选为12μm至18μm。在这些层中将获得优异的粘附性，从而在层压材料中提供良好的完整性，其中PECVD涂覆的DLC阻隔涂层含有大量的碳材料，其表现出与有机聚合物(例如聚烯烃，例如特别是聚乙烯和基于聚乙烯的共聚物)的良好的粘附相容性。

[0091] 根据本发明的一个实施方式，提供了一种包装容器，其中层压包装材料是如上所述的纸板层压材料，具有最外的可热封层和最内的可热封层以及在至少一侧上具有DLC涂层的内部阻隔膜，并且当折叠成形并密封成包装容器中时，具有在纵向搭接密封部中的暴露的切口边缘，其由所限定的层压阻隔膜条带覆盖。

附图说明

[0092] 在下文中，将参考附图来描述本发明的优选的实施方式，其中：

[0093] 图1a根据本发明的一个实施方式示出了多种类型的层压阻隔膜的示意性横截面视图，其用于纵向密封覆盖边缘的条带，

[0094] 图1b根据本发明的进一步的实施方式示出了多种类型的层压阻隔膜的进一步的实施方式的示意性横截面视图，其用于纵向密封覆盖边缘的条带，

[0095] 图2示意性地示出了在由基于纸板的包装层压材料折叠成形、填充和密封的包装容器中纵向密封覆盖边缘的条带的使用和位置，

[0096] 图3示意性地示出了用于将图1a所示的可热封阻隔膜层压的方法，

[0097] 图4示出了用于在基层基底膜上进行等离子体增强化学气相沉积(PECVD)涂覆的装置的示例的示意图，

[0098] 图5a、5b、5c和5d根据本发明示出了可以用覆盖边缘的条带密封的包装容器的典型示例，

[0099] 图6示出了这样的包装容器如何从包装层压材料以连续、卷筒进给、成型、填充和密封过程制造的原理，然而条带施加未示出。

具体实施方式

[0100] 实施例1

[0101] 通过在真空条件下在卷对卷等离子体反应器中进行等离子体增强化学气相沉积(PECVD)，用各种涂层沉积涂覆来自12μm厚的双轴取向聚对苯二甲酸乙二醇酯(BOPET Hostaphan RNK12和Mitsubishi制造的RNK12-2DEF)的膜。根据本发明将类金刚石非晶态的氢化碳涂层DLC涂覆在一些膜样品上，而将其他PECVD阻隔涂层涂覆在其他样品上。作为比较实施例的主题的其他PECVD阻隔涂层分别是SiOx(其中x在1.5和2.2之间变化)、SiOxCy涂层和SiOxCyNz涂层(其中(y+z)/x为1至1.5)。这些其他含硅阻隔涂层由有机硅烷前体气体化合物形成。通过从由纯乙炔气体形成的等离子体沉积非晶态的氢化类金刚石涂层DLC来涂覆根据本发明的膜样品。

[0102] 所使用的等离子体电容性地耦合到以40kHz频率传送的功率，并且被放置在离旋转鼓的圆周表面一定距离处的不平衡磁控管电极磁性地限制，所述磁控管电极用作组合的膜-幅材传送装置和电极。聚合物膜基底被鼓式幅材传送装置内的冷却装置冷却。

[0103] 第一实施例中的DLC涂层被施加至约15-30nm的厚度，并且在第二实施例中被施加

至仅约2-4nm的厚度。

[0104] 将SiOx涂层涂覆至约10nm的厚度。

[0105] 由此阻隔物涂覆的基底膜样品随后被用由15g/m^2厚的低密度聚乙烯(LDPE)层挤出涂覆,所述低密度聚乙烯(LDPE)的类型对应于被常规使用以便将液体纸盒包装层压材料中的纸板挤出层压到铝箔上的层压结合层的LDPE材料。

[0106] 使用基于库仑传感器的Oxtran 2-60(Mocon Inc.)设备测量OTR,结果的标准偏差为±0.5cm^3/m^2/天。

[0107] 用于确定OTR的方法在给定大气压强和所选择的驱动力的情况下识别在限定温度下穿过材料时的每表面和时间单位的氧的量。

[0108] 在38℃和90%驱动力下通过Lyssy仪器(标准:ASTM F1249-01,使用调制红外传感器进行相对湿度检测和WVTR测量)进行水蒸气透过率(WVTR)测量。该测试方法专用于测量膜的水蒸气透过率(WVTR)性能。该程序根据ASTM F1249-01使用用于相对湿度检测和WVTR测量的调制红外传感器完成。

[0109] 如上所述,通过180°剥离测试方法在干和湿条件下(通过将蒸馏水置于剥离界面处)测量由此挤出涂覆的LDPE层和涂有阻隔涂层的基底PET膜之间的粘附性。大于200N/m的粘附力确保了这些层在正常制造条件下(例如,当弯曲和折叠形成层压材料时)不会分层。这种相同水平的湿粘附性确保了包装层压材料的层在填充和包装形成后在运输、分配和储存期间不分层。

[0110] 表1

[0111]

涂层类型	氧气阻隔	水蒸气阻隔	PE-层压材料剥离力 (N/m) 干粘附性	PE-层压材料剥离力(N/m) 湿粘附性
SiOx (x= 1.5-2.2)	< 3cc , 3 б 平均 1.5 cc	N/A	40-50	0
SiOxCy (y/x= 1-1.5)	< 3cc, 3 б 平均 1.5 cc	1	40-50	40-50
SiOxCyNz (y+z/x=1-1.5)	< 3cc , 3 б 平均 1.5 cc	1	200-300	100
DLC ~25 nm	< 3cc , 3 б 平均 1.5 cc	0.8	350-400	350-400
DLC ~25 nm 在膜的两侧上	0.5 ± 0.05	0.5	350-400	350-400
DLC 2-4 nm	60-80	5-6	350-400	350-400
DLC 2-4 nm 在膜的两侧上	60-80	5-6	350-400	350-400

[0112] 从表1中总结的结果可以看出，在纯SiOx阻隔涂层和在其上挤出涂覆的LDPE之间存在一些不充分的干粘附性，而粘附性在湿/潮条件下完全劣化。

[0113] 当用更高级的SiOx配方(其也含有碳和氮原子)试验时，与纯SiOx涂层相比，在干和/或湿粘附性能方面可见一些改进，但湿粘附性能保持不充分，即低于200牛顿/米。

[0114] DLC涂层与挤出涂覆的LDPE的干粘附性略好于最佳测试的SiOxCyNz涂层。与SiOxCyNz涂层相比，更重要且不可预见的差异是在湿或潮条件下(例如是层压饮料纸盒包装的条件)粘附性保持恒定。

[0115] 此外，并且相当令人惊奇的是，当DLC涂层制得更薄并且薄至2nm(即实际上没有再获得显著的阻隔性能)时，DLC涂层在200N/m以上的值的优异粘合性仍然不受影响。对于样品膜的干燥和潮湿条件都是这种情况。

[0116] 当然，当这种膜被层压到层压膜结构中时，在基层的两侧上涂覆这种DLC涂层是有利的，以便在膜的两侧上提供优异的粘合性。替代地，可以通过单独施加的化学底涂料组合物(例如来自Mitsubishi的2DEF®底涂料)来确保与基底膜的相对侧上的相邻层的粘附。从环境和成本的角度来看，DLC增粘层是优选的，因为它仅涉及粘合层中的碳原子，并且因为其可以被制造得非常薄以仅提供粘附性，或者较厚以便也提供阻隔性能。在任何厚度的

DLC涂层下，在干燥和潮湿两种条件下，获得的粘附性至少与化学底涂料(例如来自Mitsubishi的2DEF®)的粘附性一样好。

[0117] 实施例2

[0118] 如表2中所述，与实施例1中使用的类似的BOPET膜在一面和两面上涂覆有类似的薄DLC涂层。通过与实施例1中相同的方法在23℃和50％RH下，测得OTR为cc/m^2/天/大气压。随后将DLC涂覆的膜层压到包装材料结构中，所述包装材料结构包括具有LDPE外层的纸板，该层压借助于15g/m^2的LDPE的粘合层，以及通过进一步在膜的相对侧上涂覆25g/m^2的LDPE和mLLDPE共混物的内层进行。通过与前述方法相同的方法在层压包装材料上测量OTR。

[0119] 随后，通过Mocon 1000设备在23℃和50％RH下将层压包装材料改制成1000ml标准Tetra Brik® Aseptic包装容器，在其上进一步测量总氧气透过率。

[0120]

测试 ID	膜结构	厚度 DLC 1 涂层(nm)	厚度 DLC 2 涂层(nm)	OTR 膜 (平均)	OTR 包装材料 (平均)	OTR 包装 (平均)
A	/BOPET/ DLC2/	-	3.4	21.8	-	-
A	/DLC1/BOPET/DLC2/	11.9	3.4	1.1	1.6	0.037
B	/BOPET/ DLC2/	-	3.4	19.3	-	-
B	/DLC1/BOPET/DLC2/	3.5	3.4	10.5	1.8	0.027

[0121] 非常令人惊讶地发现，当在层压包装材料上和来自包装材料的包装上测量时，氧气阻隔性能与测试B的膜处于相同的水平或甚至得到改善，尽管测试B中的膜仅涂覆有两层非常薄的DLC涂层，而在测试A中，其中一种涂层较厚并且实际上旨在提供膜的所得氧气阻隔性能。通过对阻隔物涂覆膜的测量，测试A的膜确实更好，但是当层压成最终的层压包装材料结构并用于包装容器中时，两种膜都表现得非常好，并且测试B的膜的性能甚至比测试A的膜更好。

[0122] 因此，通过上述的DLC涂覆的阻隔膜，提供了高度完整性的膜层压材料，即使在液体包装中使用时，即在使层压材料经受潮湿条件下，其也能保持层之间的优异粘附性，并且从而可以保护层压膜的其他层不受损坏，以便提供尽可能好的层压材料特性。由于DLC涂层整体上既提供了良好的氧气阻隔性能又提供了水蒸汽阻隔性能，因此它是用于液体食品的纸盒包装中的高度有价值的阻隔涂层类型。

[0123] 进一步，关于附图：

[0124] 在图1a中，以横截面示出了本发明的层压包装材料10的第一实施方式。它包括阻隔膜11，该阻隔膜11具有由具有PET或PA表面的聚合物膜构成的基底层11a，在这种情况下其是具有12μm厚度的定向PET(BOPET)膜，其中基底层借助于等离子体增强化学气相沉积(PECVD)涂覆而涂覆有非晶态的DLC涂层11b，以便改进阻隔膜的氧气阻隔性(降低OTR值)。气相沉积涂层11b是均匀沉积到基本上透明的涂层上的氢化碳涂层(C:H)。DLC涂层的厚度为20至40μm。在与DLC阻隔涂层相反的另一侧上，膜基底涂覆有增粘底涂料11c(例如2-DEF，来自Mitsubishi Chemicals的底涂料组合物)的薄层。阻隔膜在每侧12,13上层压到热塑性和可热封聚合物层的层上，其可以是相同也可以不是相同的。热塑性和可热封聚合物层优选为聚烯烃基聚合物，并且形成层压材料的最外面的可热封层。

[0125] 根据一个替代实施方式，如图1a中示意性示出的阻隔膜11在其与DLC阻隔涂层相对的另一侧上替代地涂覆有属于另外的DLC PECVD涂料的不同粘附促进层和/或阻隔物涂覆层11c薄层。

[0126] 在图1b中，类似的阻隔膜11设置有如图1a中所示的聚合物膜基底11a，即BOPET膜基底，通过等离子体增强化学气相沉积涂覆(PECVD)在涂层侧上气相沉积涂覆有类似的非晶态的DLC涂层11b，以改善氧气阻隔(降低OTR值)。在其与耐用的DLC阻隔涂层相反的另一侧上，膜基底可以涂覆有属于DLC PECVD涂料的增粘底涂料薄层11c(可选，未示出)。阻隔膜11借助于中间热塑性聚合物结合层16被层压到另外的相同或类似的阻隔膜11;11d上，中间热塑性聚合物结合层16诸如聚烯烃或改性聚烯烃层，诸如LLDPE层或多个单独相同或不同聚乙烯层的多层构造。中间结合层因此结合到两个阻隔膜11;11d的DLC涂层表面。阻隔膜的每一侧分别进一步层压到外层的热塑性和可热封聚合物层12和13上。因此，热塑性和可热封聚合物的最外层各自接触每个阻隔膜11;11d的DLC底涂料涂层的增粘底涂料涂层11c(任选的)。可能的替代增粘涂层11c可以是来自Mitsubishi的2DEF®型的化学底涂料涂层。

[0127] 在这种双层膜结构中，中间结合层可以将两个阻隔膜11;11d的DLC阻隔涂层表面11b结合在一起。双层膜结构可以包含用于阻隔和/或用于增粘目的的其他DLC涂层11c。

[0128] 图2是包装容器的一个示例的透视图，其具有TetraBrik®型的典型的基于纸板的包装容器的纵向搭接密封部的局部横截面放大部分。在包装容器21的内侧上，沿着容器壁表面搭接的垂直纵向密封部23，形成热封接头。如放大的横截面图所示，基于纸板的层压包装材料24在纵向密封部分23中搭接。沿着搭接层压材料24的暴露的内纵向边缘25的顶部并且在搭接层压材料24的暴露的内纵向边缘25的顶部上，通过将条带26的最外聚合物层之一热封到层压包装材料24的最内部的可热封的产品接触层上，施加覆盖边缘条带26。

[0129] 在图3中，示出了用于制造图1a的层压阻隔膜10a的层压工艺30，其中DLC涂覆的基层31通过挤出涂覆被层压到最外面的可热封层32;12和33;13上。因此，在第一步骤中，经涂覆的基层前进通过层压辊隙，同时挤出涂覆有聚合物最外层32;12的熔融聚合物帘，并且在第二步骤中，经涂覆的基层进一步前进通过第二层压辊隙，同时挤出涂覆有聚合物最外层33;13的熔融聚合物帘。替代地，在两个步骤中可以以相反的顺序挤出涂覆最外层。

[0130] 基层31因此首先通过挤出机供料块32a和层压辊隙32b，其中最内的可热封层12;32涂覆在基层的涂有DLC的一侧上。在第二步骤中，包括最内的可热封层12;32的基层通过第三挤出机供料块33a和层压辊隙33b，其中最外的可热封层LDPE 13;33涂覆在基层的另一侧上。最终的层压阻隔膜39最后卷绕到存储卷筒上，其未示出。

[0131] 图4示出了用于将氢化非晶态的类金刚石碳涂层等离子体增强气相沉积涂覆PECVD到属于聚合物膜基底的基层上的设备的实例的示意图。膜基底44在其一个表面上从等离子体反应区经受等离子体50连续PECVD，等离子体反应区在磁控管电极45和冷却膜输送鼓46之间的空间中形成，冷却膜输送鼓46也用作电极，而膜由旋转的该鼓沿着鼓的圆周表面输送通过等离子体反应区。等离子体由一种或多种气态有机烃(如乙炔或甲烷)形成并且涂层被施加至1-500nm，优选2-100nm的厚度，以分别形成沉积涂覆膜10a或10b。

[0132] 图5a示出了由根据本发明的包装层压材料20生产的包装容器50a的实施方式。包装容器特别适用于饮料、调味酱、汤等。通常，这样的包装具有从约100至1000ml的体积。它可以是任何结构，但是最好是砖形的，分别具有纵向和横向密封件51a和52a，并且可选地具

有开启装置53。在另一个未示出的实施方式中，包装容器可以成形为楔形。为了获得这样的“楔形”，只有包装的底部部分被折叠成形，使得底部的横向热封件被隐藏在三角形折翼下面，其被折叠并密封在包装的底部。顶部横向密封保持展开状态。以这种方式，当被放置在食品商店的搁架或桌子等上时，半折叠的包装容器仍然容易搬运并且尺寸稳定。

[0133] 图5b示出了由根据本发明的替代包装层压材料20生产的包装容器50b的可选的优选示例。替代包装层压材料通过具有较薄的纸主体层而较薄，所以它在尺寸上没有稳定到足以形成立方体、平行六面体或楔形包装容器，并且不在横向密封52b之后折叠成形。因此，它将保持枕形袋状容器，并以这种形式分配和销售。同样结合图1b所描述的类型的包装材料特别适用于这种用于液体食品和饮料的袋状包装。

[0134] 图5c示出了由预切片材或坯料、由包括纸板主体层和本发明的耐用阻隔膜的层压包装材料折叠形成的山顶包装50c。平顶包装也可以由类似的坯料制成。

[0135] 图5d示出了瓶状包装50d，其是由本发明的层压包装材料的预切坯料形成的套筒54和顶部55的组合，所述顶部通过将注塑塑料与开启装置(如螺旋塞等)结合形成。该类型的包装例如以商品名Tetra Top®和Tetra Evero®销售。这些特定的包装通过将具有处于关闭位置的开启装置的模制顶部55连接到层压包装材料的管状套筒54上形成，对由此形成的瓶顶小容器(capsule)进行消毒，将其用食品填充并最终折叠-形成包装的底部并密封。

[0136] 图6示出了在本申请的介绍中描述的原理，即，通过在搭接接头63中彼此结合的幅材的纵向边缘62将包装材料的幅材形成为管61。用预期的液体食品填充管64，并且通过管的重复的横向密封件65在管内的填充内容物的水平面之下彼此相距预定的距离处将管分成单独的包装。包装66通过横向密封件中的切口分开，并且通过沿着材料中预先准备好的折痕线折叠形成而被赋予期望的几何构造。

[0137] 因此我们已经看到，本发明的层压包装材料能够在潮湿条件下提供具有良好完整性的包装容器，即用于包装具有长的货架期的液体或润湿食品。

[0138] 本发明不受上面所示和所述的实施方式的限制，而是可以在权利要求的范围内变化。

[0139] 因此，根据本发明的由层压阻隔膜制成的密封条带意在用作防止在液体食品(例如牛奶、果汁、烹饪油、酒等等)的常规包装容器内侧上的边缘芯吸切口边缘中的液体渗透的保护件。特别地，该密封条带意在用作防止传统的公知类型的Tetra Brik、Tetra Wedge、Tetra Prisma(所有都是注册商标)包装容器中的这种边缘芯吸的保护件，它们的共同特征是，它们由包装和填充机生产，包装和填充机将涂覆塑料的纸或纸板形式的包装材料幅材中以非常高的生产输出速度在连续生产过程中形成无菌包装、填充和密封无菌包装，该生产输出速度大致为每小时从15,000个到20,000个包装甚至更多。尽管以上参考具体实施方式和实际应用描述了本发明，但本发明当然不受限于这些图示和描述的实施方式。对于具有本发明知识的本说明书的技术人员阅读者显而易见的是，在不脱离由所附权利要求限定的本发明构思的范围的情况下，可以进行许多改性、改变和变化。

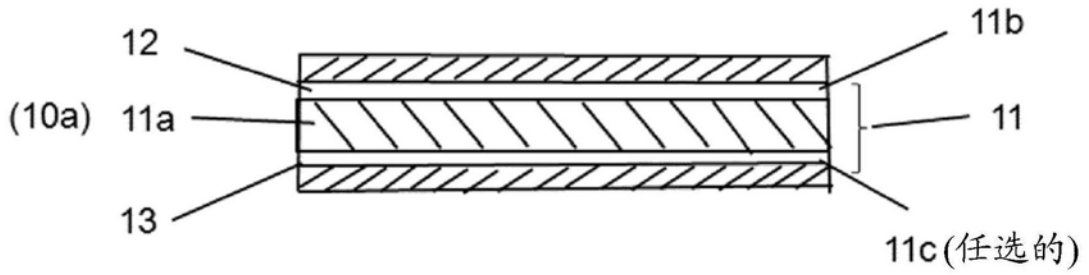


图1a

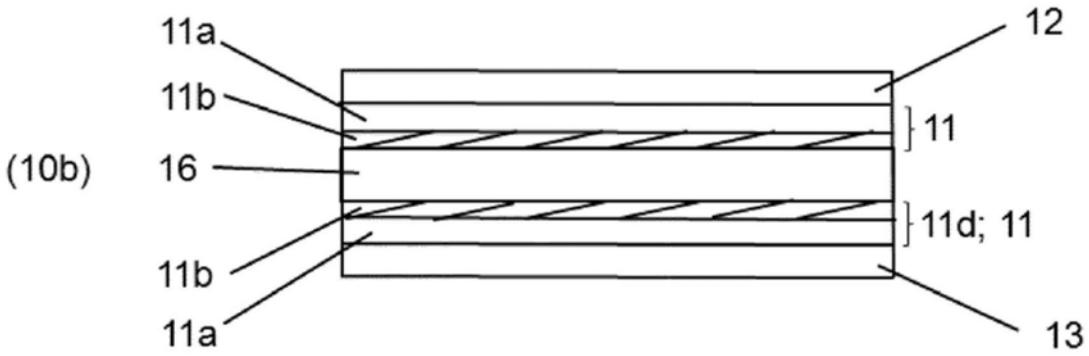


图1b

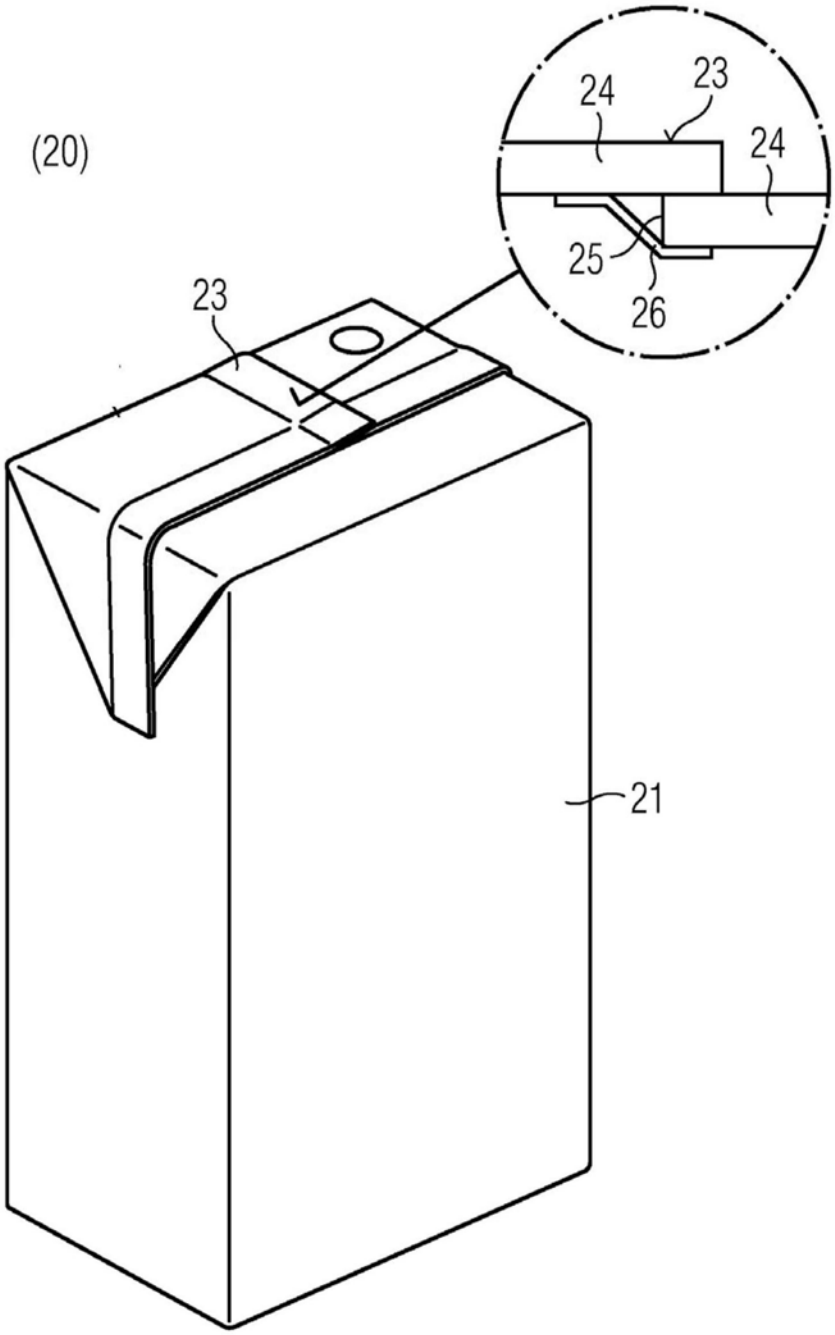


图2

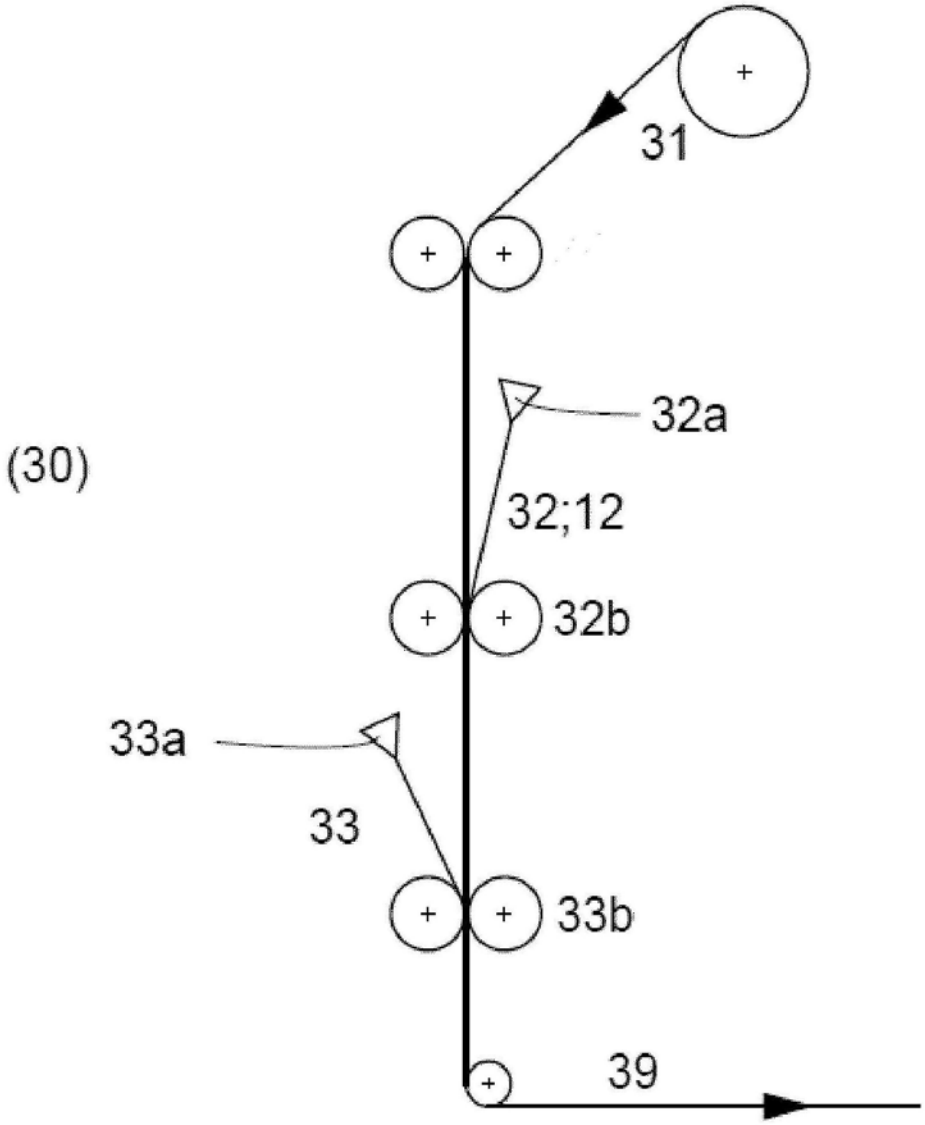


图3

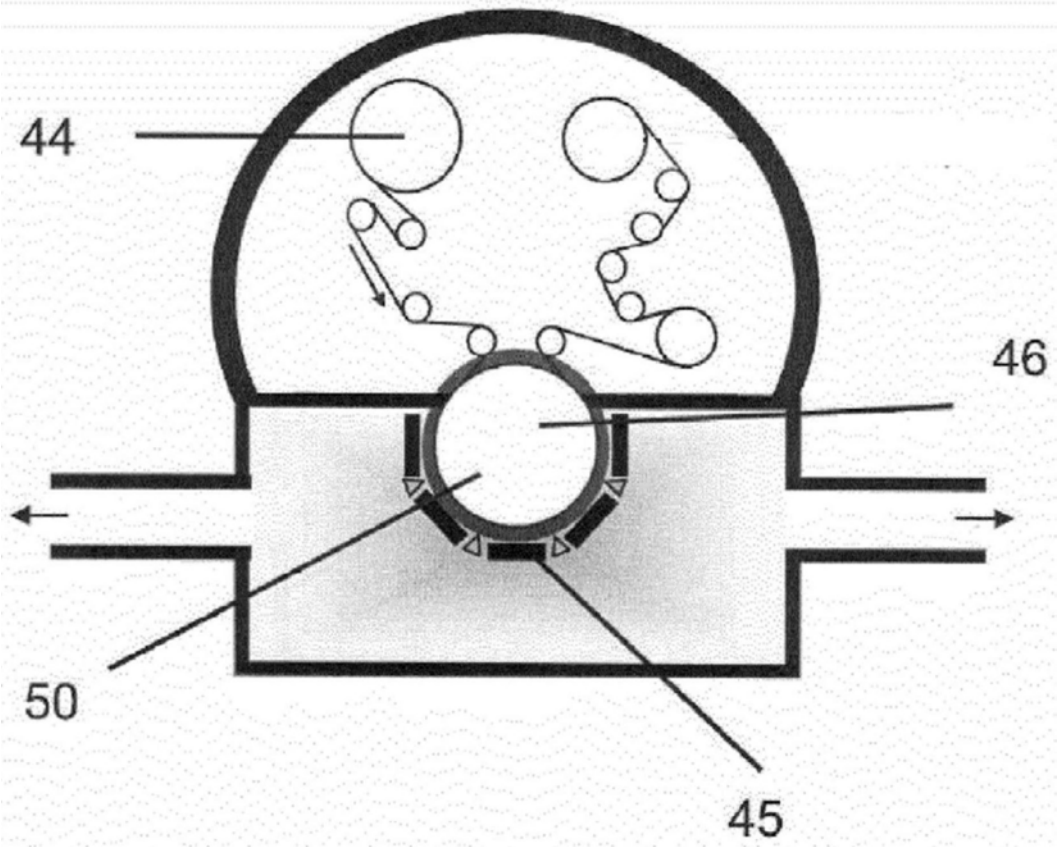


图4

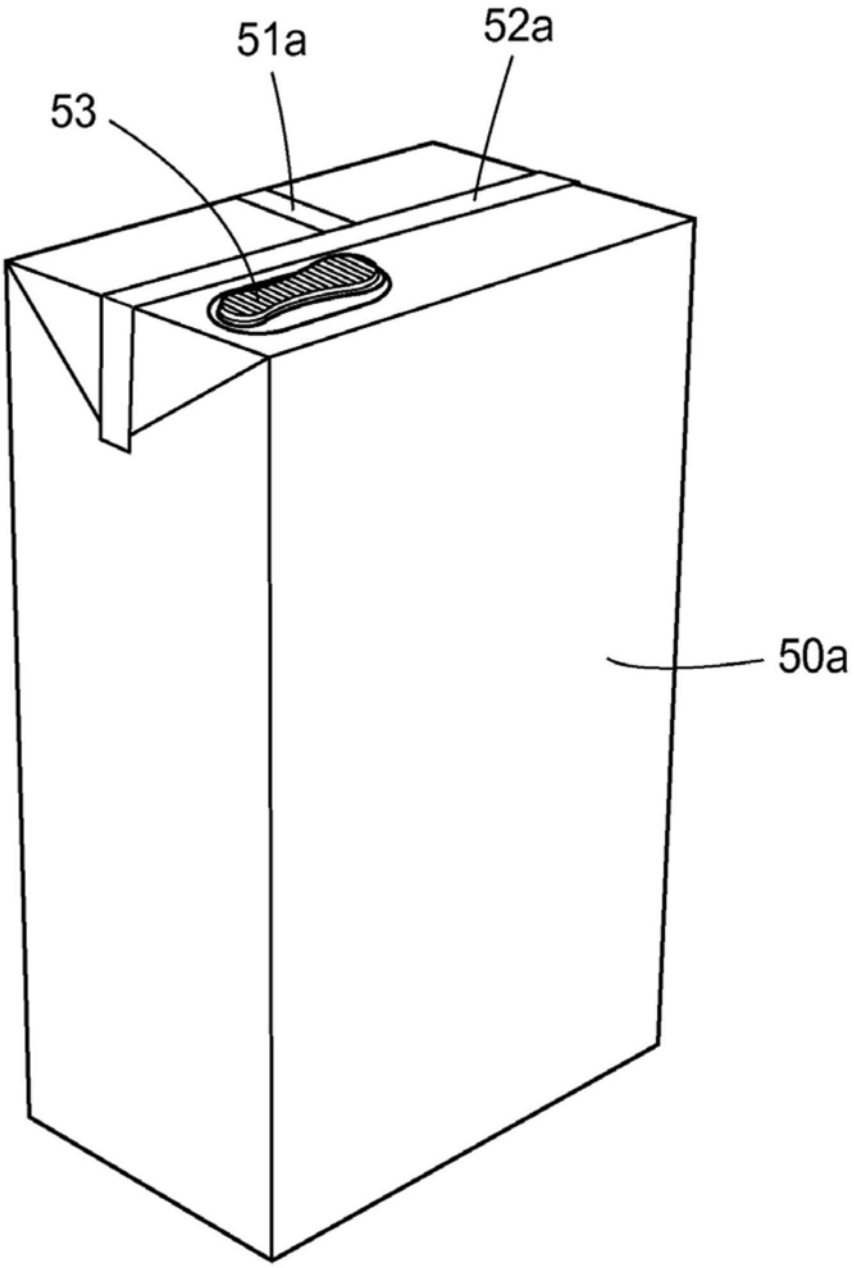


图5a

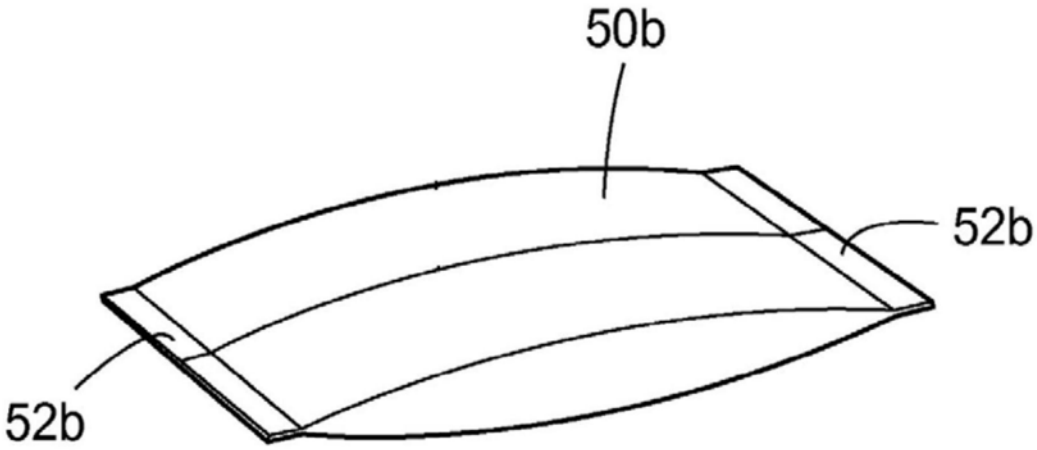


图5b

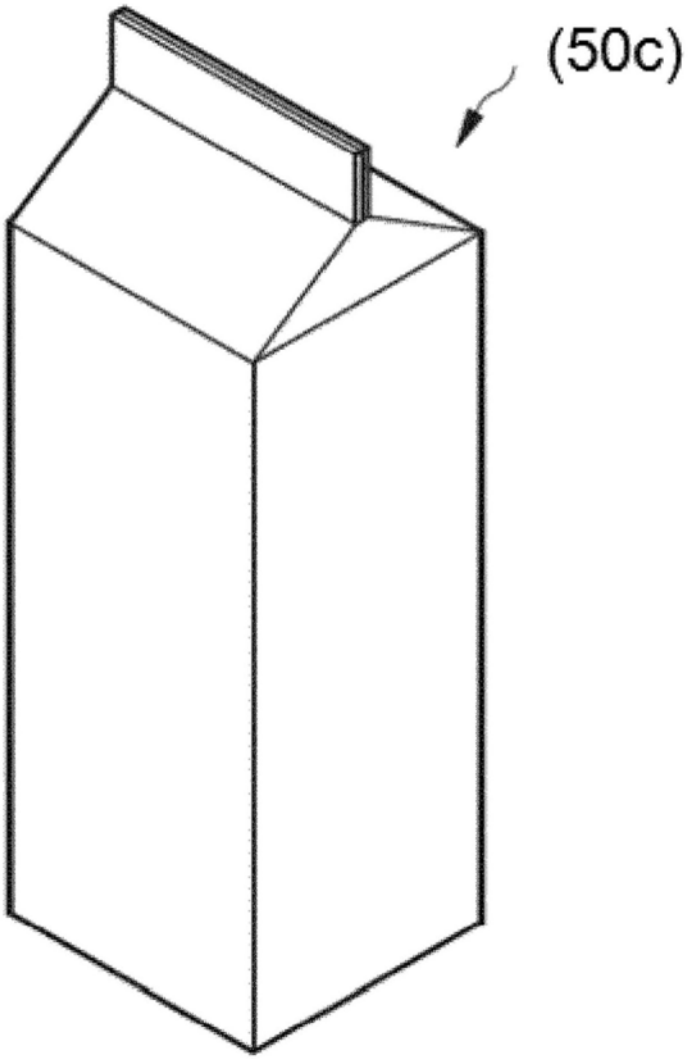


图5c

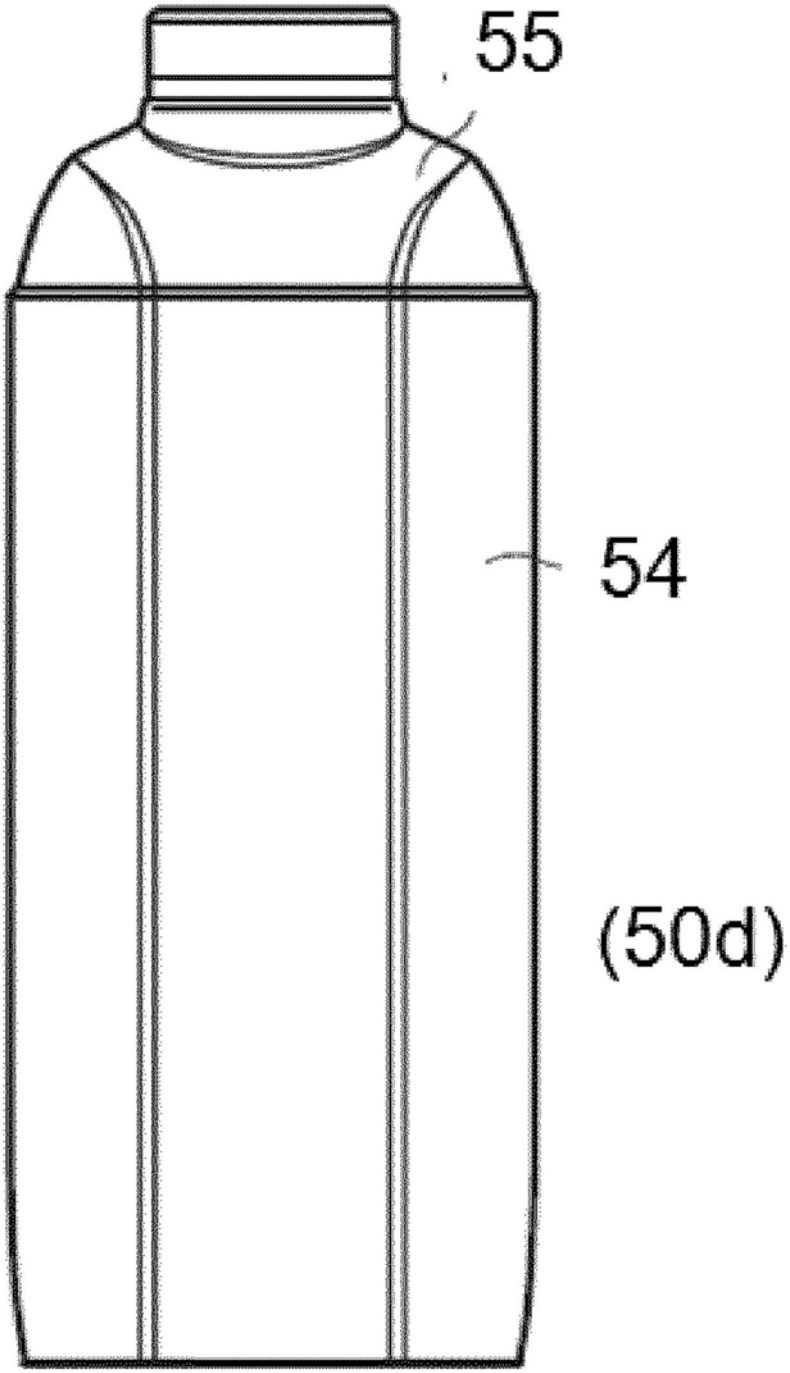


图5d

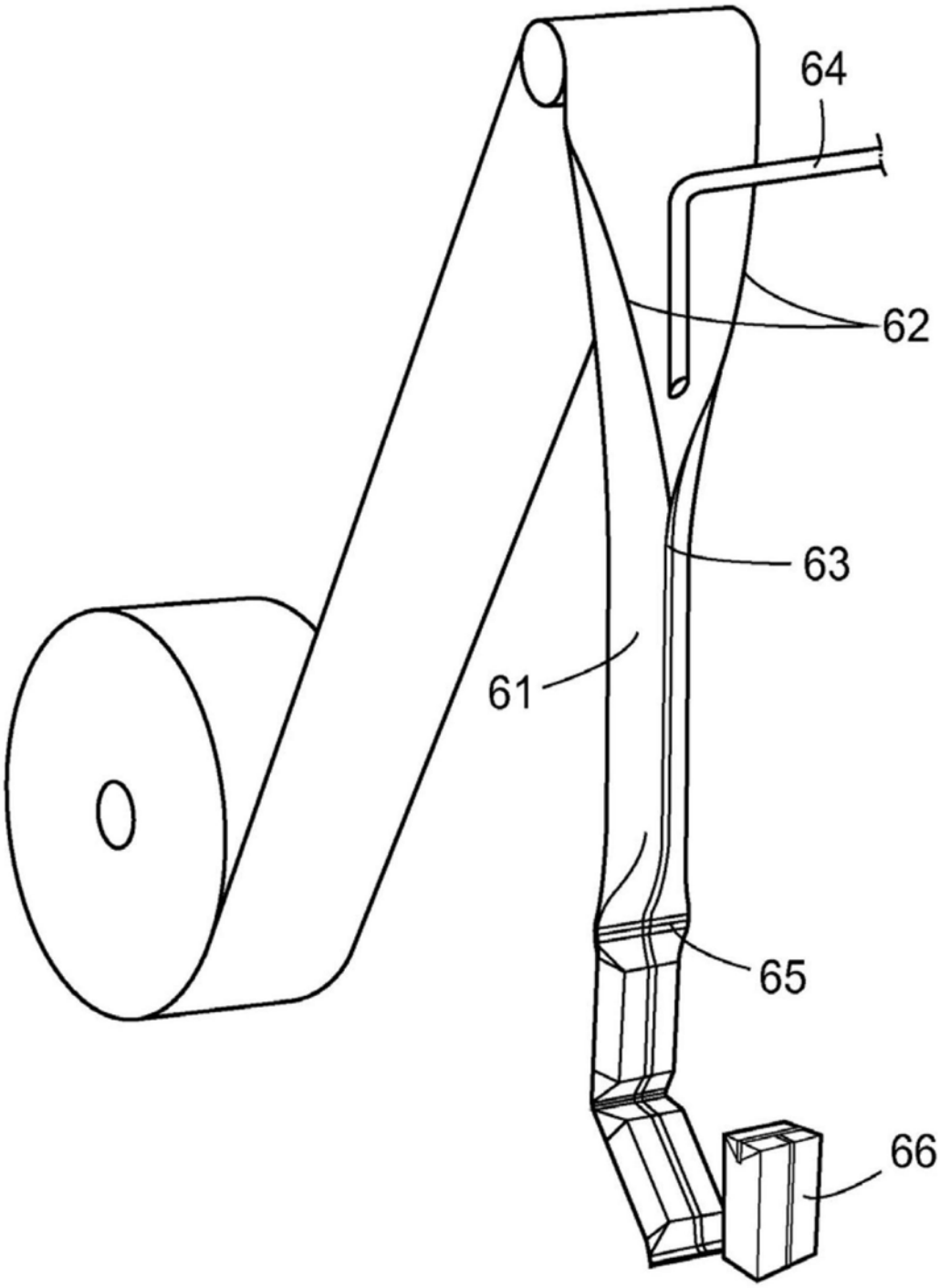


图6