



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102964684 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 13

(21) 申请号 201210510407.X

C08K 3/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 03

C08F 255/02 (2006. 01)

(71) 申请人 北京印刷学院

地址 102600 北京市大兴区黄村兴华北路
25 号

(72) 发明人 许文才 李东立 付亚波 齐英群
曹国荣 刘全校

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 张慧

(51) Int. Cl.

C08L 23/12 (2006. 01)

C08L 23/08 (2006. 01)

C08L 51/06 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种提高聚丙烯薄膜印刷复合性能的改性助
剂、制备方法及应用

(57) 摘要

一种提高聚丙烯薄膜印刷复合性能的改性助
剂、制备方法及应用，属于食品包装用聚丙烯
的加工助剂技术领域。该助剂包括 10 ~ 40wt%
片状蛭石、55~85wt%EVA、聚丙烯接枝甲基丙烯酸
缩水甘油 + 苯乙烯改性剂 (PP-g-GMA/PS) 5 ~
15wt%。使用溶剂将 EVA 树脂溶解，然后将蛭石和
EVA 溶液在球磨机中边粉碎边发生插层；然后加
入 PP-g-GMA/PS，烘干即可。使用本发明所述助剂
改性后的聚丙烯薄膜，不但其力学性能得到较大
的改善：拉伸屈服应力、杨氏模量稍有增加，拉伸
断裂伸长率有较大程度提高；而且薄膜的复合强
度、油墨附着力得到较大程度提高，薄膜的摩擦系
数也得到较大程度降低。

1. 一种提高聚丙烯薄膜印刷复合性能的改性助剂,其特征在于,由 EVA 插层蛭石和 PP-g-GMA/PS 形成,包括:(1) 10 ~ 40wt% 片状蛭石;(2) 55~85wt% 乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物(EVA);(3) 软包装用的功能化聚丙烯,即聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油 + 苯乙烯改性剂(PP-g-GMA/PS);聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油 + 苯乙烯改性剂(PP-g-GMA/PS) 的含量为 5 ~ 15wt%。

2. 权利要求 1 的一种提高聚丙烯薄膜印刷复合性能的改性助剂,其特征在于, PP-g-GMA/PS 的组成包括:(1)30~70 质量份的经辐照的聚丙烯粉料、(2)30~70 质量份的未经辐照的聚丙烯粉料、(3) 0.4~15 质量份的与所述(1)和所述的(2)接枝共聚的甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯,甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯的质量比为 1:1~1:5;(1)中经辐照的聚丙烯粉料为在氮气保护下进行辐照,辐射源为钴源,辐射剂量为 20~60kGy,剂量率为 2~0.5kGy/h。

3. 制备权利要求 1 的一种聚丙烯改性助剂的方法,其特征在于,包括以下步骤:使用溶剂将 EVA 树脂溶解,然后将蛭石和 EVA 溶液在球磨机中边粉碎边发生插层,溶剂分子渗透进入蛭石的片层之中,增加了蛭石片层的间距,EVA 分子会借机迁移到蛭石的片层之间,引起蛭石片层剥离;然后加入 PP-g-GMA/PS,烘干后得到聚丙烯改性助剂。

4. 权利要求 1 的一种提高聚丙烯薄膜印刷复合性能的改性助剂,其特征在于,溶解 EVA 的溶剂为正己烷、丙酮、丁酮、四氢呋喃等有机溶剂中的一种或几种混合。

5. 权利要求 4 的方法,其特征在于,溶剂用量优选为 EVA 质量的 5~10 倍。

6. 权利要求 1 的一种提高聚丙烯薄膜印刷复合性能的改性助剂的应用,其特征在于,将上述 0.5~5wt% 聚丙烯改性助剂与聚丙烯树脂共混后制备聚丙烯改性膜。

7. 按照权利要求 6 的应用,其特征在于,聚丙烯改性助剂的添加量为 1~4wt%。

一种提高聚丙烯薄膜印刷复合性能的改性助剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明提供一种食品包装用聚丙烯的加工助剂,该加工助剂的组成为片状插层蛭石、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(苯乙烯作为共单体);利用该发明提供的聚丙烯改性助剂制备的聚丙烯软包装薄膜的力学性能、印刷复合性能得到较大程度改善。

背景技术

[0002] 在我国双向拉伸的聚丙烯(BOPP)和流延聚丙烯(CPP)薄膜在复合软包装中的年用量达到200万吨,但是聚丙烯薄膜的印刷和复合性能较差,表现为BOPP薄膜印后油墨附着力低,CPP薄膜与其它薄膜的复合强度(剥离强度)小,这些问题一直困扰我国的食品包装生产行业。

[0003] 为了改善聚丙烯的印刷和复合性能,需要对聚丙烯树脂进行改性,使其符合包装的要求。国外聚丙烯的牌号有很多,有许多印刷包装专用料;我国的聚丙烯专用料近年来也开发了较多牌号,这些聚丙烯能够适合生产加工的要求;但是薄膜的印刷和复合性能存在一些不足,例如聚丙烯的极性较低,而油墨和粘结剂的极性很高,根据高分子物理“相似相容原理”,具有较低极性的聚丙烯薄膜与具有较高极性的油墨或粘结剂间的分子间作用力比较低,造成油墨在BOPP薄膜上的附着力较小,CPP与其它薄膜复合后的粘结强度较低。

[0004] 为了提高聚丙烯薄膜的印刷复合性能,一般需要对普通聚丙烯树脂进行改性,其中加入具有较高极性的改性助剂是最普遍的方法。例如CN102276908介绍加入粒度在50-200目的蛭石,将蛭石与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)熔融共混得到一种聚丙烯改性助剂,提高了聚丙烯薄膜的阻隔性;但是该专利提供的蛭石粉末是微米级,没有提及蛭石的片层结构是否发生剥离,且蛭石改性剂的添加量很大(2-15%),这也间接证明CN102276908改性剂没有发生剥离。另外在我们的发明专利ZL200810215584.9中公开了一种聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)+苯乙烯改性剂(PP-g-GMA/PS),用于提高聚丙烯的印刷和复合性能:未改性PP复合膜的剥离强度只有2.5牛顿,经PP-g-GMA改性后的聚丙烯复合薄膜的剥离力可以提高16~68%,油墨的附着牢度增加1.1~3.8倍,但力学性能有些降低。

发明内容

[0005] 本发明所述的聚丙烯改性助剂由EVA插层蛭石和PP-g-GMA组成。该改性助剂具有以下特点:片层剥离后的蛭石的主要作用是提高聚丙烯的极性,但蛭石本身特别容易团聚,使得其对聚丙烯的改性性能不能充分发挥,EVA树脂是蛭石的插层树脂,利于蛭石片层的分散;而(PP-g-GMA/PS)则利于蛭石在聚丙烯树脂中的分散。它会位于片状蛭石和聚丙烯的相界面处,PP-g-GMA充当聚丙烯和片状蛭石的相容剂的作用,提高片层蛭石在聚丙烯树脂中的分散效果。因此使用本发明所述片层蛭石/(PP-g-GMA/PS)改性助剂不但可以大幅度

提高聚丙烯的力学性能、印刷性能和复合性能，薄膜的摩擦系数也得到较大程度的降低。

[0006] 本发明提供了一种聚丙烯改性助剂，其特征在于，由 EVA 插层蛭石和 PP-g-GMA/PS 形成，包括：(1) 10 ~ 40wt% 片状蛭石；(2) 55~85wt% 乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物(EVA)；(3) 软包装用的功能化聚丙烯，即聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油 + 苯乙烯改性剂 (PP-g-GMA/PS)；聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油 + 苯乙烯改性剂 (PP-g-GMA/PS) 的含量为 5 ~ 15wt%。

[0007] 上述优选 EVA 中 VA 含量 15~40wt%。

[0008] PP-g-GMA/PS 为包括有：(1) 30~70 质量份的经辐照的聚丙烯粉料、(2) 30~70 质量份的未经辐照的聚丙烯粉料、(3) 0.4~15 质量份的与所述(1) 和所述的(2) 接枝共聚的甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯，甲基丙烯酸缩水甘油酯和苯乙烯的质量比为 1:1~1:5。

[0009] 进一步(1) 中经辐照的聚丙烯粉料在氮气保护下进行辐照，辐射源为钴源，辐射剂量为 20~60kGy，剂量率为 2~0.5kGy/h。

[0010] 上述一种聚丙烯改性助剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：使用适当的溶剂将 EVA 树脂溶解，然后将蛭石和 EVA 溶液在球磨机中边粉碎边发生插层，溶剂分子渗透进入蛭石的片层之中，增加了蛭石片层的间距，EVA 分子会借机迁移到蛭石的片层之间，引起蛭石片层剥离；然后加入 PP-g-GMA/PS，烘干后得到聚丙烯改性助剂。

[0011] 上述制备方法中，溶解 EVA 的溶剂为正己烷、丙酮、丁酮、四氢呋喃等有机溶剂中的一种或几种混合，用量优选为 EVA 质量的 5~10 倍。

[0012] 将上述 0.5~5wt% 聚丙烯改性助剂与普通包装用聚丙烯树脂共混后制备聚丙烯改性膜，优选聚丙烯改性助剂的添加量为 1~4wt%。

[0013] 利用本发明所述助剂改性的聚丙烯薄膜，与未改性薄膜相比，改性聚丙烯薄膜的拉伸屈服应力、杨氏模量稍有增加，拉伸断裂应力提高 10~30%，拉伸断裂伸长率提高 200~800%，利用该发明提供的聚丙烯改性助剂改性的聚丙烯软包装薄膜摩擦系数降低 15~25%，复合后的剥离强度提高 20~40%，油墨附着力提高 20~25%。

[0014] 本发明与现有技术的不同点在于：

[0015] 本发明所述专利中的聚丙烯改性助剂采用蛭石和聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油 + 苯乙烯改性剂 (PP-g-GMA/PS) 两种组份；且蛭石的片层发生了剥离；使用本发明所述片层蛭石 / (PP-g-GMA/PS) 改性剂改性后的聚丙烯薄膜，不但其力学性能得到较大的改善：拉伸屈服应力、杨氏模量稍有增加，拉伸断裂应力提高 10~30%，拉伸断裂伸长率提高 200~800%；而且印刷复合性能得到较大改善：复合后的剥离强度提高 20~40%，油墨附着力提高 20~25%；改性聚丙烯软包装薄膜摩擦系数降低 15~25%。总之利用本发明所述片层蛭石 / (PP-g-GMA/PS) 改性剂制备的改性聚丙烯薄膜的力学性能、印刷性能、复合性能等综合使用性能都得到改善，而且摩擦系数的降低也比较适合自动包装生产线的需要。

[0016] 利用本发明所制备的改性助剂制备的改性聚丙烯树脂、以及利用改性树脂制备的聚丙烯薄膜符合我国及欧盟有关可接触食品用包装材料的相关法规。

具体实施方式

[0017] 以下将参考实施例对根据本发明的一种软包装用聚丙烯改性制备方法，以及其性能测试进行了具体描述，本领域技术人员应该明了，以下的具体描述是为了便于理解本发明，并不用来限制本发明的保护范围。

[0018] (a)根据发明专利 ZL200810215584.9 制备聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯 + 苯乙烯改性剂 (PP-g-GMA/PS) , 其中支链 GMA 和苯乙烯的质量占最终接枝 PP-g-GMA/PS 产物总质量的 3-5% , 且甲基丙烯酸缩水甘油酯与苯乙烯的质量比为 1:3。

[0019] (b) 将 55-85 质量份的乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物 (EVA) 与 5-10 倍于 EVA 质量的正己烷、丙酮、丁酮、四氢呋喃等有机溶剂 (一种或几种混合) , 将 EVA 溶解。然后与 10 ~ 40 质量份的蛭石一起加入球磨机中 , 球磨 2-10 小时 , 此时 EVA 树脂分子会使蛭石片层发生剥离 , 形成插层结构的片状蛭石。最后加入 (a) 制备的 PP-g-GMA/PS , 得到聚丙烯改性助剂 (插层蛭石 / (PP-g-GMA/PS) 改性剂)。

[0020] (c) 将 0.5 ~ 5wt% 的插层蛭石 / (PP-g-GMA/PS) 改性剂 , 与 95-99.5wt% 聚丙烯 (F280Z, 茂名石化) 机械混合后 , 然后在 160-225°C 双螺杆挤出机 (型号 CTE35, 科倍隆科亚 (南京) 机械有限公司生产) 熔融共混 (300rpm) , 制备出改性聚丙烯树脂。利用该改性树脂制备出 CPP 薄膜 , 然后测试改性薄膜的力学性能、油墨附着力、剥离强度和薄膜的摩擦系数。

[0021] 实施例 1 ~ 5 和比较例 1 的组成见表 1。

[0022] 实施例 1 在制备插层蛭石 /EVA 时采用正己烷作为溶剂 , 其它操作条件如上所述。

[0023] 实施例 2 在制备插层蛭石 /EVA 时采用正己烷和丙酮作为混合溶剂 , 其中丙酮占总溶剂量的 10% ; 其它条件同实施例 1。

[0024] 实施例 3 在制备插层蛭石 /EVA 时采用正己烷和丁酮作为混合溶剂 , 其中丁酮占总溶剂量的 10% ; 其它条件同实施例 1。

[0025] 实施例 4 在制备插层蛭石 /EVA 时采用正己烷和四氢呋喃作为混合溶剂 , 其中丙酮占总溶剂量的 10% ; 其它条件同实施例 1。

[0026] 实施例 5 在制备插层蛭石 /EVA 时采用正己烷和四氢呋喃作为混合溶剂 , 其中丙酮占总溶剂量的 15% ; 其它条件同实施例 1。

| 样品 | 改性助剂在 聚丙烯中的 添加浓度% | 改性助剂的组成(质量%) | | | 摩擦系数 | |
|-------|-------------------------|--------------|-------------------|------------------|------------|------------|
| | | 插层蛭石 / EVA | | PP-g-GM A/PS | | |
| | | 蛭石 | EVA | 动摩擦 系数 | 静摩擦 系数 | |
| 比较例 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.22 | 0.29 |
| 实施例 1 | 0.5 | 10.0 | 85.0 | 5.0 | 0.20 | 0.27 |
| 实施例 2 | 1.0 | 20.0 | 75.0 | 5.0 | 0.20 | 0.27 |
| 实施例 3 | 2.0 | 30.0 | 65.0 | 5.0 | 0.19 | 0.25 |
| 实施例 4 | 4.0 | 40.0 | 50.0 | 10.0 | 0.19 | 0.24 |
| 实施例 5 | 5.0 | 20.0 | 70.0 | 10.0 | 0.17 | 0.22 |
| 样品 | 力学性能 | | | | 剥离强 度 N | 油墨附 着力% |
| | 拉伸屈服应 力 MPa | 杨氏模 量 MPa | 拉伸断 裂应力 MPa | 拉伸断 裂伸长 率% | | |
| 比较例 1 | 35.4 | 979 | 29.5 | 81.1 | 4.65 | 78 |
| 实施例 1 | 35.9 | 982 | 32.8 | 184 | 5.34 | 95 |
| 实施例 2 | 36.1 | 990 | 34.6 | 239 | 5.87 | 100 |
| 实施例 3 | 37.0 | 1009 | 35.5 | 541 | 6.12 | 100 |
| 实施例 4 | 36.5 | 998 | 38.3 | 652 | 6.30 | 100 |
| 实施例 5 | 37.2 | 1079 | 38.0 | 554 | 6.37 | 100 |

[0028] 比较例 1 制备的聚丙烯薄膜之间采用聚氨酯粘结剂复合后, 剥离强度仅有 4.65 牛顿, 而采用本发明所述插层蛭石 / (PP-g-GMA/PS) 改性后的薄膜的剥离强度最高达到 6.37 牛顿, 测试所用的 15mm 宽的样条甚至被拉断, 而粘结处还未发生剥离。改性后的聚丙烯薄膜的油墨附着力也有较大程度的提高, 从改性前的 78% 提高到 100%。

[0029] 不但改性后聚丙烯的印刷和复合性能得到提高, 而且薄膜的力学性能也得到较大程度改善。在拉伸屈服应力和杨氏模量不降低的情况下, 拉伸断裂应力从 29.5MPa 提高到

32.8–38.3MPa 之间；拉伸断裂伸长率的变化更是明显，从 81.1% 提高到 184%–652%。

[0030] 在自动包装生产线上，薄膜的摩擦系数也是一个需要考虑的因素。为了满足自动包装生产线的要求，需要在聚丙烯薄膜中添加小分子爽滑剂，以降低薄膜的摩擦系数。本发明所述插层蛭石 / (PP-g-GMA/PS) 在改善力学性能和印刷复合性能的同时，还降低薄膜的摩擦系数，减少爽滑剂给食品带来的污染。该插层蛭石 /PP-g-GMA 改性聚丙烯薄膜具有更高的食品安全等级。

[0031] 本领域的技术人员应当明了，上述优选实施例只是对本发明的具体说明，并不构成对本发明的限制。根据需要可以对其进行多种改进，组合，亚组合以及变换，所有的改进，组合，亚组合、变换以及等效替换都落入在所附的权利要求的范围内。