



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109328137 B

(45) 授权公告日 2020.12.29

(21) 申请号 201780035738.3

(22) 申请日 2017.06.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109328137 A

(43) 申请公布日 2019.02.12

(30) 优先权数据  
2016-142648 2016.07.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.12.07

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/023816 2017.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/016281 JA 2018.01.25

(73) 专利权人 株式会社吴羽  
地址 日本东京

(72) 发明人 北田一郎 伊藤忠良 南部翔太

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

代理人 孙丽梅 段承恩

(51) Int.Cl.  
B32B 27/28 (2006.01)  
B32B 27/30 (2006.01)  
B65D 65/40 (2006.01)

(56) 对比文件  
EP 1857270 B1, 2013.04.17  
US 2006/0177612 A1, 2006.08.10  
CN 102963092 A, 2013.03.13  
CN 103042791 A, 2013.04.17  
CN 1291940 A, 2001.04.18  
US 4640856 A, 1987.02.03

审查员 常喆

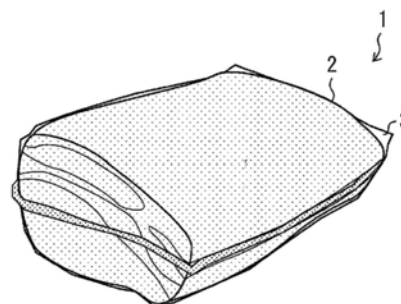
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

### (54) 发明名称

热收缩性多层膜

### (57) 摘要

本发明的热收缩性多层膜的特征在于,包括:与填充物相接触的内表面层;以及阻隔层,内表面层含有乙烯-醋酸乙烯共聚物,阻隔层含有偏氯乙烯系树脂,乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上14重量%以下。



1. 一种热收缩性多层膜, 其特征在于, 包括: 与填充物相接触的内表面层; 阻隔层; 及最外层,

在所述内表面层与所述阻隔层之间包含中间层,

所述中间层的厚度为所述内表面层的厚度的1.4倍以下,

所述内表面层含有乙烯-醋酸乙烯共聚物,

所述阻隔层含有偏氯乙烯系树脂,

所述最外层包含超低密度聚乙烯,

所述乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上且小于10重量%,

浸渍于80℃的热水中而收缩后的所述热收缩性多层膜的Haze为35%以下。

2. 根据权利要求1所述的热收缩性多层膜, 其特征在于, 所述阻隔层的厚度为1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下。

3. 根据权利要求1或2所述的热收缩性多层膜, 其特征在于, 在80℃的热水中浸渍10秒时的面积收缩率为60%以上90%以下。

## 热收缩性多层膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种可用于食品包装的热收缩性多层膜。

### 背景技术

[0002] 以往,热收缩性多层袋及小袋(pouch)等包装材料被用于食品包装。在被利用于这些包装材料的热收缩性多层膜为通过从管状模头将树脂层叠体以膜状挤出,使用吹膜法进行双轴拉伸而得到的管状的热收缩性多层膜的情况下,将该管状的热收缩性多层膜折叠,(1)对于该管状的热收缩性多层膜,通过在与以膜状挤出的挤出方向垂直的方向上进行热封或脉冲密封等,进行一次密封而形成袋的底密封部,在与该挤出方向垂直的方向上,于与底密封部的位置在该挤出方向上不同的位置处,对该膜进行切割而形成袋的开口部,由此制成典型的底密封包等包装材料,或(2)对于该管状的热收缩性多层膜,通过在与该挤出方向垂直的方向上进行热封或脉冲密封等,进行一次密封而形成袋的侧密封部(包侧面),在与该挤出方向平行的方向上,对该膜进行切割而形成袋的开口部,由此制成侧密封包等包装材料。此外,在热收缩性多层膜为从T模头挤出,使用拉幅法拉伸而成的平膜的情况下,将平膜的密封面向内侧折叠,或将两片平膜的密封面彼此相对地重合,按照小袋的形状进行一次密封及切割,由此制成典型的小袋等包装材料。

[0003] 此外,热收缩性的包装材料应用于以下得到的食品包装体,所述食品包装体是在包装材料中填充内容物并进行真空包装,将真空包装后的产品从热水喷淋通过,或者浸渍于热水中,由此使包装材料热收缩而得到的。

[0004] 作为热收缩性多层膜,例如在专利文献1中记载了一种包装用层叠体,热收缩性多层膜包括:与填充物相接触的内表面层、与其邻接的中间层、及外表面的至少三层,内表面层具有无机系润滑剂及有机系润滑剂,中间层具有有机系润滑剂,内表面层选自单活性中心催化剂系聚乙烯及LLDPE等。

[0005] 在专利文献2中,记载了一种热收缩性多层膜,其特征在于,在填充内容物时的外表面层包含耐热性热塑性树脂,中间层包含聚酰胺系树脂,内表面层包含乙烯系共聚物,并且,在80℃下热水处理后的内表面层彼此的粘接力为0.1~3.5N/15mm。

[0006] 在专利文献3中,记载了一种膜,作为贴体包装盖材用共挤出多层膜,在最内层具备乙烯-醋酸乙烯共聚物等。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开W000/47406号(2000年8月17日公开)

[0010] 专利文献2:国际公开W02014/178379号(2014年11月6日公开)

[0011] 专利文献3:日本公开专利公报“特开2015-174678号(2015年10月5日公开)”

### 发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 然而,希望开发出一种在浸渍于热水时等高温下,作为进行一次密封的部分的一次密封部不会剥离的热收缩性多层膜。就是说,要求一种在高温下的一次密封部的密封强度高的热收缩性多层膜。

[0014] 此外,需要一种在高温下具有高面积收缩率的热收缩性多层膜。

[0015] 然而,在专利文献1~3中,并未记载热收缩性多层膜以在高温下,一次密封部不会剥离的方式具有高密封强度。

[0016] 此外,本申请发明人进行研究的结果是得知:在专利文献2中记载的热收缩性多层膜在高温下的面积收缩率并不充分。此外,在专利文献3中,并未记载在高温下具有高面积收缩率。

[0017] 本发明是鉴于上述问题而作出的,其目的在于,提供一种在高温下的一次密封部的密封强度及面积收缩率高的热收缩性多层膜。

[0018] 技术方案

[0019] 为了解决上述问题,本发明人进行深入研究的结果是发现了以下事实,从而达成了本发明:通过使乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯单体单元的含量为特定的比例,并且阻隔层含有特定的物质,由此具有即使在浸渍于高温的热水中时等高温环境下,一次密封部也不会剥离的密封强度,并且在高温下具有高面积收缩率。

[0020] 本发明的热收缩性多层膜的特征在于,包括:与填充物相接触的内表面层;以及阻隔层,上述内表面层含有乙烯-醋酸乙烯共聚物,上述阻隔层含有偏氯乙烯系树脂,上述乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上14重量%以下。

[0021] 有益效果

[0022] 本发明的热收缩性多层膜起到了在高温下的一次密封部的密封强度及面积收缩率高的效果。

## 附图说明

[0023] 图1是示意地表示使由本发明的一个实施方式的热收缩性多层膜包装生肉而成的包装体进行热收缩的图。

[0024] 图2是示意地表示使由使用了乙烯-乙烯醇共聚物作为阻隔层的膜包装加工肉而成的包装体进行热收缩的图。

## 具体实施方式

[0025] 以下,对本发明的一个实施方式进行详细说明。

[0026] <热收缩性多层膜>

[0027] 本实施方式的热收缩性多层膜包括:与填充物相接触的内表面层;以及阻隔层,内表面层含有乙烯-醋酸乙烯共聚物,阻隔层含有偏氯乙烯系树脂,乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上14重量%以下。由此,在高温下的一次密封部的密封强度及面积收缩率变高。需要说明的是,在此所述的一次密封意指,对在未热熔接的状态下的热收缩性多层膜的一端进行密封,一次密封部意指,进行了一次密封后的部分。

[0028] 在此,作为进行密封的方法,例如具有:通过热封或脉冲密封等,对热收缩性多层膜彼此重合的部分进行热熔接的方法。

[0029] 此外,作为通过对上述热收缩性多层膜进行一次密封而得到的包装材料,例如具有底密封包及侧密封包等。

[0030] 将通过从管状模头将树脂层叠体以膜状挤出,使用吹膜法进行双轴拉伸而得到的管状的热收缩性多层膜进行折叠,对于该管状的热收缩性多层膜,通过在与以膜状挤出的挤出方向垂直的方向上进行热封或脉冲密封等,进行一次密封而形成袋的底密封部,在与该挤出方向垂直的方向上,于与底密封部的位置在该挤出方向上不同的位置处,对该膜进行切割而形成袋的开口部,由此得到底密封包。

[0031] 对于上述管状的热收缩性多层膜,通过在与该挤出方向垂直的方向上进行热封或脉冲密封等,进行一次密封而形成袋的侧密封部(包侧面),在与该挤出方向平行的方向上,对该膜进行切割而形成袋的开口部,由此得到的侧密封包。

[0032] 以下,使用图1及图2,具体地说明本实施方式的热收缩性多层膜的优选使用方案。

[0033] 图1是示意地表示使膜的剩余部分(以下,记为“耳部”)3几乎没有残留地包装生肉(填充物)2而成的包装体1热收缩的图。

[0034] 图2示意地表示使以膜的剩余部分(耳部)13大部分存在的方式包装烤猪肉等加工肉12而成的包装体11热收缩的图。

[0035] 如图1所示,除了生肉2的端部以外,几乎没有对生肉2进行包装的热收缩后的包装体1的耳部3。这样的用于包装体1的热收缩性膜用作以沿着生肉2的轮廓的方式进行热收缩的形态。就是说,要求用于图1的包装体1的热收缩性膜在高温下具有高面积收缩率。

[0036] 另一方面,在如图2所示的对加工肉12进行包装的热收缩后的包装体11中,耳部13比图1的包装体1的耳部3大。此外,不需要将膜对于填充物表面的紧密接触度设为图1所示的包装体1这样的生肉的包装体1的程度。即,用于图2所示这样的包装方式的膜在高温下的高面积收缩率不要求如用于图1所示的包装体1的热收缩性膜的程度。因此,作为用于图2所示的包装体11的膜,例如能使用如专利文献2及3所记载那样的在阻隔层含有乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)的膜。

[0037] 在此,本实施方式的热收缩性多层膜在阻隔层含有偏氯乙烯系树脂,与在阻隔层含有EVOH的膜相比,在高温下具有高面积收缩率。因此,本实施方式的热收缩性多层膜适用于形成图1所示这样的包装体1的膜。

[0038] 在此,在本实施方式中,具有一次密封部不会剥离的程度的密封强度是指,具体而言,在80℃的热水中自然收缩后的一次密封部的强度最大值及能量最大值在优选的范围。在此,强度最大值意指,对在80℃的热水中自然收缩后的一次密封部施加拉伸负荷直至密封部断裂为止时的最大负荷(N/15mm)。此外,能量最大值意指,对一次密封部施加直至强度最大值为止的能量(J)。

[0039] 作为强度最大值,优选为2.0N/15mm以上5.0N/15mm以下,更优选为2.0N/15mm以上4.5N/15mm以下,进一步优选为2.1N/15mm以上4.0N/15mm以下。

[0040] 此外,作为能量最大值,优选为0.013J以上0.20J以下,更优选为0.015J以上0.18J以下,进一步优选为0.017J以上0.16J以下。

[0041] 需要说明的是,在高温下的一次密封部的密封强度例如也能通过以下来验证:在对热收缩性多层膜进行一次密封而成的包装材料中填充内容物之后,进行真空密封,将由此得到的填充试验用样品浸渍于加热至80℃的热水槽中3秒,在2℃的冷水槽中浸渍10秒,

之后,对一次密封部有无破损进行确认。在该情况下,例如,准备三个样品,在进行三次试验时,如果袋在一次密封部的破损一个也没有,则能认为一次密封部的密封强度充分得高。

[0042] 此外,作为本实施方式的热收缩性多层膜的面积收缩率,在80℃的热水中浸渍10秒时,优选为55%以上90%以下,更优选为60%以上90%以下,进一步优选为61%以上88%以下。需要说明的是,在此所述的面积收缩率是指, $[1 - (\text{收缩后的热收缩性多层膜的纵向(MD)的长度} \times \text{收缩后的横向(TD)的长度}) / (\text{收缩前的MD的长度} \times \text{收缩前的TD的长度})] \times 100$ 。

[0043] 通过使在80℃的热水中浸渍10秒时的面积收缩率为55%以上,使热收缩性多层膜的内表面层与填充于该热收缩性多层膜的填充物密合,由此能降低食用肉包装体中的滴汁的流出量。此外,通过使面积收缩率为90%以下,不会使热收缩性多层膜过度地收缩,不会使滴汁的流出因紧固填充物的压迫作用而促进。因此,能尽量不压迫填充物而使热收缩性多层膜与填充物密合,能降低滴汁的流出量。

[0044] 此外,本实施方式的热收缩性多层膜在浸渍于80℃的热水中而收缩后的外观也优异。外观优异意指,例如,在80℃热水中收缩后的Haze(膜的雾度)低。意指Haze的值越小,则透明性越优异,值越大,则透明性越差。

[0045] 收缩后的热收缩性多层膜的Haze优选为35%以下,更优选为33%以下,进一步优选为30%以下。

[0046] 在此,作为收缩后的热收缩性多层膜的Haze的测定方法,可以通过以下方法进行测定:将热收缩性多层膜在80℃的热水中浸渍10秒后取出,立即在常温的水中进行冷却而得到收缩后的膜,依据JIS K 7136:2000“塑料-透明材料的雾度的求得方法”中所记载的方法,并使用雾度计(日本电色工业公司制造Haze Meter NDH2000)对收缩后的膜进行测定。

[0047] 需要说明的是,在本实施方式的热收缩性多层膜中填充内容物而成的包装体的外观可以通过观察填充物与热收缩性多层膜是否密合等而进行测定。

[0048] 此外,本实施方式的热收缩性多层膜在收缩前的Haze也小,外观优异。

[0049] 收缩前的热收缩性多层膜的Haze优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为8%以下。

[0050] 在此,作为收缩前的热收缩性多层膜的Haze的测定方法,可以通过以下方法进行测定:对于在常温下收缩前的热收缩性多层膜,与上述同样地,依据JIS K 7136:2000“塑料-透明材料的雾度的求得方法”中所记载的方法,并使用雾度计(日本电色工业公司制造Haze Meter NDH2000)进行测定。

[0051] 此外,收缩前的热收缩性多层膜的耐寒密封强度也优异。对于耐寒密封强度的优异程度,例如可以通过在5℃下对密封部进行的落球试验来验证。该落球试验为用于确认如下情况的试验:在填充生肉的5℃前后下的场所,底密封包的用户将5kg的生肉顺势掉落并填充于底密封包时,是否能通过生肉的重量的重量造成底密封包的一次密封部破损。

[0052] 以下,具体说明在5℃下对密封部的落球试验的顺序(1)~(6)。

[0053] (1)首先,将由收缩前的热收缩性多层膜制成的10个试验用底密封包在5℃下的冷藏室内保管24小时。

[0054] (2)接着,在5℃的冷藏室内,将底密封包的开口部朝上,以使一次密封部的中央部分位于距冷藏室的地面的高度30cm的位置的方式,将底密封包悬置地固定。

[0055] (3) 接着,从距冷藏室的地面100cm(距一次密封部的中央部分70cm)的高度,使重量5.5kg的保龄球自然落下于一次密封部。

[0056] (4) 在一次密封破损的情况下,设为“有密封破损”。在一次密封部不破损的情况下,继续使保龄球落下于一次密封部。在一次密封部即使重复五次落下也不破损的情况下,设为“无密封破损”。

[0057] (5) 在判定为“有密封破损”或者“无密封破损”的情况下,停止使保龄球落下于底密封包,替换为另一个底密封包,进行顺序(2)~(4)。这样,分别对10个试验用底密封包,进行顺序(2)~(4)。

[0058] (6) 在密封破损个数在10个之中为3个以下的情况下,能判断收缩前的热收缩性多层膜的耐寒密封强度优异。若密封破损个数为2个以下,则耐寒密封强度更优异,若密封破损个数为1个以下,则耐寒密封强度进一步优异。

[0059] 根据本实施方式的收缩前的热收缩性多层膜、例如由外侧至内侧依次地在各层中分别含有VLDPE/EVA/EMA/PVDC/EMA/EVA/14重量%EVA的层结构的收缩前的热收缩性多层膜,在10个之中1个密封破损也不产生。

[0060] 另一方面,在为本实施方式的膜以外的收缩前的膜、例如为由外侧至内侧依次地在各层中分别含有直链状超低密度聚乙烯(SSC-VLDPE)/EVA-1(预先添加有机系润滑剂的EVA)/乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)/偏氯乙烯系树脂(PVDC)/EEA/EVA-2(未添加润滑剂的EVA)/IO(离聚物树脂)的层结构的收缩前的膜的情况下,则10个之中会产生7个密封破损。

[0061] 根据以上内容,本实施方式的收缩前的热收缩性多层膜与其他的收缩前的膜相比,耐寒密封强度显著地优异。

[0062] 本实施方式的热收缩性多层膜只要包括与填充物相接触的内表面层及阻隔层即可,但优选包括内表面层、阻隔层、及位于内表面层与阻隔层之间的中间层的至少三层。此外,根据需要,也可以具有:与阻隔层的外侧相接触的外层、位于热收缩性多层膜之中的最外侧的最外层、及将各层彼此粘接的粘接层等。通过含有内表面层、阻隔层及中间层的至少三层,能适用于包装材料的效果。

[0063] 此外,作为热收缩性多层膜的厚度,根据膜的种类而不同,但通常为5 $\mu$ m以上300 $\mu$ m以下,优选为20 $\mu$ m以上150 $\mu$ m以下。此外,在膜由三层以上的多层形成的情况下,各层优选为0.1 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下,更优选为0.5 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下。以下,详细说明构成本实施方式的热收缩性多层膜的每一个层。

[0064] (内表面层)

[0065] 在本实施方式的热收缩性多层膜中所含的内表面层为与填充物相接触的层。

[0066] 内表面层含有作为具有源自乙烯的结构单元和源自醋酸乙烯的结构单元(以下,称为醋酸乙烯单体单元)的共聚物的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)。EVA中的醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上14重量%以下,优选为8重量%以上14重量%,更优选为10重量%以上14重量%以下。通过使醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上,能使面积收缩率充分得高,在热收缩性多层膜制造时进行挤出。通过使醋酸乙烯单体单元的含量为14重量%以下,能使热水中的一次密封部的密封强度充分得高,即使在高温下也不会担心一次密封部剥离。

[0067] [中间层]

[0068] 中间层为邻接于与填充物相接触的内表面层,位于内表面层与阻隔层之间的层。中间层既可以为一层结构,又可以为多层结构。

[0069] 作为构成中间层的树脂,只要为一般的树脂,则并未特别限定,例如可列举出:直链状低密度聚乙烯(SSC-LLDPE)、SSC-VLDPE、乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物(除了符合所述的SSC-LLDPE以及SSC-VLDPE以外的树脂)、EVA、EAA、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)、乙烯-丙烯酸酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、IO、及乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物等。此外,中间层为能在高温下确保高面积收缩率的柔软树脂,从不会对热收缩性多层膜造成什么影响的观点考虑,优选为EVA、IO、EMAA及EMA等,更优选为EVA及EMA等。构成这些中间层的树脂可以分别单独地使用,或者可以混合两种以上使用。

[0070] 中间层的厚度优选为内表面层的厚度的1.4倍以下,更优选为1.2倍以下,进一步优选为1.0倍以下。包括内表面层、中间层和阻隔层的热收缩性多层膜的拉伸性的重要因素是中间层与内表面层的平衡。由于中间层一般多为柔软树脂,因为若增加比例,则拉伸进展而使吹胀膜泡不稳定。因此,通过使中间层的厚度为内表面层的厚度的1.4倍以下,能适度地拉伸,易于制造。就是说,有拉伸时的吹胀膜泡稳定的效果。

[0071] (阻隔层)

[0072] 阻隔层为在热收缩性多层膜中具有阻气性的功能的层。

[0073] 在本实施方式中,阻隔层既可以为一层结构,又可以为多层结构,只要至少一层的阻隔层为偏氯乙烯系树脂(PVDC)即可。PVDC是指,一般65重量%以上95重量%以下的偏氯乙烯与可与其共聚的不饱和单体的至少一种5重量%以上35重量%以下的共聚物。作为可共聚的不饱和单体,例如可列举出:氯乙烯及(甲基)丙烯酸甲酯等(甲基)丙烯酸烷基酯等。在PVDC中,根据需要,可以添加EVA等聚烯烃系树脂、增塑剂及稳定剂等。

[0074] 作为阻隔层,除了PVDC以外,例如可列举出EVOH及聚酰胺系树脂等。在这些之中,特别是从能在高温下赋予高面积收缩率的观点考虑,优选为PVDC。

[0075] 作为阻隔层的厚度,例如优选为1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下,更优选为3 $\mu$ m以上15 $\mu$ m以下,进一步优选为4 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下。通过在上述优选的范围内,能使含有刚性高的PVDC的阻隔层的厚度充分,因此在80℃的热水中自然收缩而成的一次密封部的强度最大值及能量最大值充分得高。即,能得到热收缩性多层膜的一次密封部不会剥离的程度的充分的密封强度。(其他的层)

[0076] 本实施方式的热收缩性多层膜除了具有内表面层、中间层及阻隔层以外,可以进一步具有其他的层。作为其他的层,可列举出:与阻隔层的外侧邻接的外层、与外层的外侧邻接的最外层、及将各层彼此粘接的粘接层。需要说明的是,粘接层可以适当设于层与层之间。

[0077] 作为构成其他的层的树脂,只要为一般的树脂,则并未特别限定,例如可列举出:超低密度聚乙烯(VLDPE)、低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯、SSC-LLDPE及聚丙烯等聚烯烃;尼龙6、尼龙66、尼龙46、尼龙6-66、尼龙MXD及尼龙6I6T(其中,I表示间苯二甲酸、T表示对苯二甲酸)等聚酰胺;聚对苯二甲酸乙二醇酯、及作为间苯二甲酸与对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物的共聚聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯;乙烯-丙烯酸甲酯共聚物;PVDC;EVOH;EVA;以及离聚物等。

[0078] 此外,可适当设置的粘接层可以用于含有PVDC等的阻隔层与其他的树脂层之间、



聚烯烃系树脂层彼此之间等,也可以进一步设置于中间层与阻隔层之间。作为形成粘接层的树脂,例如可列举出乙烯-丙烯酸酯共聚物等。

[0079] 需要说明的是,在构成热收缩性多层膜的层中,可以含有树脂以外的成分。作为树脂以外的成分,可列举出各种的添加剂,例如可列举出:润滑剂、防雾剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、抗静电剂、抗粘连剂、染料及颜料等。

[0080] 就本实施方式的热收缩性多层膜的层结构而言,只要是内表面层含有EVA,阻隔层含有PVDC,EVA中的醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上14重量%以下,则并未特别限定。若从构成外表面的层起,依次记载至与食用肉等填充物接触的层(内表面层),例如可列举出:分别在各层含有VLDPE/EVA/乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)/PVDC/EVA的层结构的热收缩性多层膜;分别在各层含有VLDPE/EVA/EMA/PVDC/EMA/EVA/EVA的层结构的热收缩性多层膜;分别在各层含有EVA/PVDC/EVA的层结构的热收缩性多层膜;及分别在各层含有尼龙/EVA/PVDC/EVA的层结构的热收缩性多层膜等。

[0081] (填充物)

[0082] 填充物被包装于本实施方式的热收缩性多层膜中。在本实施方式中,作为填充物,例如可列举出畜禽肉等食用肉,更具体而言,可列举出:牛、猪、羊及禽(例如鸡、火鸡及鸭)等的肉。

[0083] 各种食用肉的形状并不限定,例如在牛肉、猪肉或羊肉的情况下,可列举出:大块(从半扇肉切取出的5kg以上15kg以下的肉块)、小块(从半扇肉切取出的小于5kg的肉块)、切片及碎末等,在禽肉的情况下,整只(去除头部、羽毛、及内脏之后)、小块、切片以及碎末等。

[0084] <热收缩性多层膜的制造方法>

[0085] 就本实施方式的热收缩性多层膜而言,通过多台挤出机将用于形成各层的树脂分别熔融挤出之后,将熔融后的树脂导入环状模头等进行共挤出,使用公知的方法进行拉伸而制成。

[0086] 熔融挤出时的温度为各层所含的树脂熔融的温度以上,只要小于热分解的温度,就并未特别限定,可以采取任意的温度,例如在用于形成内表面层的EVA的情况下,优选为100℃以上200℃以下,更优选为110℃以上185℃以下。在用于形成中间层的树脂的情况下,优选为100℃以上195℃以下,更优选为110℃以上185℃以下。在用于形成阻隔层的树脂的情况下,优选为130℃以上175℃以下,更优选为140℃以上165℃以下。

[0087] 作为由环状模头进行共挤出的温度,优选为155℃以上190℃以下,更优选为165℃以上180℃以下。

[0088] 进行共挤出而得到的环状体在水浴中被冷却。作为冷却温度,为构成各层的树脂的熔点以下,作为用于构成阻隔层的PVDC的冷却温度,只要为能抑制结晶化的温度即可,例如优选为3℃以上20℃以下,更优选为5℃以上15℃以下。

[0089] 此外,可以在拉伸前或拉伸后,使用公知的方法,对在水浴中冷却后的环状体照射放射线。通过这样的方式,使各层所含的树脂彼此交联,由此能使拉伸性、耐热性及机械强度等比未照射之前得以提高。

[0090] 作为放射线,可以使用 $\alpha$ 射线、 $\beta$ 射线、电子束、 $\gamma$ 射线及X射线等公知的放射线,但从照射前后的交联效果的观点考虑,优选为电子束及 $\gamma$ 线,其中电子束在制造热收缩性多

层膜之后的作业性及生产能力的高度等方面上更为优选。放射线的放射条件只要根据作为目的用途而适当设定即可,若列举出一个例子,在电子束的情况下,优选的是,加速电压为150以上500千电子伏特(以下,记为“keV”)以下的范围,照射剂量为10以上200千戈瑞(以下,记为“kGy”)以下的范围,在 $\gamma$ 射线的情况下,剂量率优选为0.05以上3kGy/小时的范围。

[0091] 此外,在对冷却后的环状体或电子束照射后的环状体进行加热之后,一边冷却,一边进行拉伸。

[0092] 加热例如由从热水中通过等来进行并拉伸。作为再加热的温度,从拉伸性的观点考虑,优选为85℃以上89℃以下,更优选为85℃以上87℃以下。

[0093] 为了使通过加热拉伸后的管状体止于规定的尺寸,使吹胀膜泡稳定而进行冷却。作为冷却温度,优选为6℃以上14℃以下,更优选为8℃以上12℃以下。

[0094] 在拉伸工序中,作为进行拉伸的方法,使用一边向管状体的内部导入流体,一边将该管状体在垂直方向上进行抽出的吹膜法。优选通过单轴拉伸或双轴拉伸进行制造。

[0095] 通过适当地进行单轴拉伸或双轴拉伸,能使热收缩性多层膜的面积收缩率在上述优选的范围。此外,若一般地进行双轴拉伸,则分子进行取向,由此从透明性、阻隔性及强度的观点考虑,更优选进行双轴拉伸。

[0096] 作为拉伸倍率,并未特别限定,但作为纵向(MD)的拉伸倍率,优选为2.5倍以上4.0倍以下,更优选为2.7倍以上3.8倍以下。此外,作为横向(TD)的拉伸倍率,优选为2.6倍以上3.8倍以下,更优选为2.8倍以上3.6倍以下。

[0097] 需要说明的是,一般地被拉伸的热收缩性多层膜若被施加的热量大于拉伸时所受到的温度,则进行收缩。热收缩性多层膜的收缩率不仅可以根据构成热收缩性多层膜的材料进行适当调整,而且也可以根据拉伸倍率等制造条件进行适当调整。

[0098] (总结)

[0099] 本发明的热收缩性多层膜的特征在于,包括:与填充物相接触的内表面层;以及阻隔层,上述内表面层含有乙烯-醋酸乙烯共聚物,上述阻隔层含有偏氯乙烯系树脂,上述乙烯-醋酸乙烯共聚物中的醋酸乙烯单体单元的含量为7重量%以上14重量%以下。

[0100] 此外,在本发明的热收缩性多层膜中,上述阻隔层的厚度优选为1 $\mu$ m以上20 $\mu$ m以下。

[0101] 此外,在本发明的热收缩性多层膜中,优选的是,在上述内表面层与上述阻隔层之间包含中间层,上述中间层的厚度为上述内表面层的厚度的1.4倍以下。

[0102] 此外,在本发明的热收缩性多层膜中,浸渍于80℃的热水中10秒时的面积收缩率优选为60%以上90%以下。

[0103] 此外,在本发明的热收缩性多层膜中,浸渍于80℃的热水中而收缩后的上述热收缩性多层膜的Haze优选为35%以下。

[0104] 以下示出实施例,进一步详细地说明本发明的实施方式。当然,本发明并不限于以下的实施例,针对细节部分能实施各种方案。此外,本发明并不限于上述实施方式,可以在权利要求所示的范围内进行各种变更,将分别公开的技术方案适当组合而得到的实施方式也包含在本发明的技术范围内。此外,在本说明书中记载的所有文献作为参考而引用。

[0105] 实施例

[0106] 以下示出本发明的实施例及比较例所使用的热收缩性多层膜中的各层的树脂材

料。

[0107] (树脂材料)

[0108] (1) EVA

[0109] 在以下的表1中示出实施例及比较例的用于形成内表面层的EVA的样品。

[0110] 需要说明的是,表1中的醋酸乙烯含量是指,EVA中的醋酸乙烯单体单元的含量。

[0111] [表1]

样品	醋酸乙烯含量(重量%)	商品名	厂商名
19重量%EVA	19	EVAFLEX V430RC	三井・杜邦聚合化学(株)
16重量%EVA	16	EVAFLEX V5714G	三井・杜邦聚合化学(株)
15重量%EVA	15	ULTRACENE 626	东曹株式会社
14重量%EVA	14	EVAFLEX P1403	三井・杜邦聚合化学(株)
10重量%EVA	10	ULTRACENE 540	东曹株式会社
8重量%EVA	8	ULTRACENE 520F	东曹株式会社
6重量%EVA	6	ULTRACENE 510	东曹株式会社

[0113] (2) VLDPE

[0114] 最外层使用了PRIME POLYMER(株)制造的MORETEC V0398CN的VLDPE。

[0115] (3) PVDC

[0116] 阻隔层使用了KUREHA(株)制造的PVDC树脂KREHALON FB-12的PVDC。

[0117] (4) EMA

[0118] 粘接层使用了将三井・杜邦聚合化学(株)制造的ELVALOY1218AC(密度:0.94g/cm<sup>3</sup>、熔点:94℃)与ELVALOY 1209AC(密度:0.927g/cm<sup>3</sup>、熔点:101℃)按重量比33:67进行混合而成的树脂的EMA。

[0119] (5) 其他的EVA

[0120] 外层及中间层使用了TPI Polene(株)制造的Polene N8038F及Polene N8036的其他的EVA(以下,简称为“EVA”)。

[0121] <实施例1>

[0122] 在实施例1中,内表面层使用了表1中的14重量%EVA。

[0123] 作为层叠体的构成,设定以下的层结构,从外侧向内侧依次地分别在各层中含有括弧内所示的厚度(单位:μm)的VLDPE(2.0)/EVA(24)/EMA(1.5)/PVDC(7)/EMA(1.5)/EVA(9.5)/14重量%EVA(9.5)。以成为该层结构的热收缩性多层膜的方式,由多台挤出机分别熔融挤出各树脂。将熔融挤出的树脂导入环状模头,以成为上述层结构的方式熔融接合,进行共挤出加工。将从模头出口流出的温度180℃的熔融环状体在水浴中冷却至10℃,制成扁平宽约137mm的扁平环状体。接着,将得到的扁平环状体在加速电压275KeV的电子束照射装置中,从扁平环状体的外侧照射电子束,并给予100kGy的照射剂量,使最外层的VLDPE与其内侧的EVA交联。一边使该扁平环状体从约86℃的热水中通过,一边进行加热之后,制成管状体。一边将该管状体用10℃的风圈进行冷却,一边利用吹膜法以纵向(MD)为3.5倍、横向(TD)为3.1倍的拉伸倍率同时进行双轴拉伸,得到了扁平宽约424mm的环状双轴拉伸膜(热收缩性多层膜)。

[0124] 将所得到的热收缩性多层膜利用制袋机切割成折宽424mm、长度800mm而制成底密

封包。

[0125] <实施例2>

[0126] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为13重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0127] 在此,13重量%EVA是指,以使EVA中的醋酸乙烯单体单元的含量为13重量%的方式,将ULTRACENE 630(东曹(株)制造)与表1所记载的10重量%EVA(ULTRACENE 540(东曹(株)制造))按重量比60:40进行混合而成的EVA。

[0128] <实施例3>

[0129] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为12重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0130] 在此,12重量%EVA是指,以使EVA中的醋酸乙烯单体单元的含量为12重量%的方式,将表1中的14重量%EVA与10重量%EVA按重量比50:50进行混合而成的EVA。

[0131] <实施例4>

[0132] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为10重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0133] <实施例5>

[0134] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为8重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0135] <比较例1>

[0136] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为15重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0137] <比较例2>

[0138] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为16重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0139] <比较例3>

[0140] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为5重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0141] <比较例4>

[0142] 除了在内表面层中,代替表1中的14重量%EVA而变更为19重量%EVA以外,与实施例1同样地得到了热收缩性多层膜。

[0143] <热收缩性多层膜的各特性的评价>

[0144] 以下,示出由实施例1~5及比较例1~4制成的热收缩性多层膜的各特性的评价方法及评价结果。

[0145] (80℃热水中的一次密封部的密封强度的评价)

[0146] 将制袋后的热收缩性多层膜的一次密封部切割为宽度15mm、长度100mm,固定于测定用夹头,在80℃的热水中使其自由收缩10秒,之后,立即在热水中拉伸,测定在80℃热水中的一次密封部的密封强度。测定机械及测定条件如下所述。

[0147] (测定机械)ORIENTEC(株)制造TENSILON RTG-1210

[0148] (测定条件)夹头间距离:20mm拉伸速度:300mm/min

- [0149] 将测定出的一次密封部的密封强度作为如表2所示这样的强度最大值及能量最大值求得。
- [0150] 针对强度最大值,按以下的基准进行了评价。将结果示于表2中。
- [0151] ○:强度最大值为2.0 (N) 以上
- [0152] ×:强度最大值小于2.0 (N)
- [0153] 此外,针对能量最大值,按以下的基准进行了评价。
- [0154] ○:能量最大值为0.015 (J) 以上
- [0155] ×:能量最大值小于0.015 (J)
- [0156] 需要说明的是,强度最大值及能量最大值的值记载为表2的括弧内的数值。
- [0157] (收缩后的热收缩性多层膜的Haze的评价)
- [0158] 将热收缩性多层膜浸渍于调整至80℃的热水中10秒后取出,立即在常温的水中进行冷却。
- [0159] 对于收缩后的膜,依据JIS K 7136:2000“塑料-透明材料的雾度的求得方法”中所记载的方法,并使用雾度计(日本电色工业公司制造Haze Meter NDH2000),对膜的雾度(Haze单位:%)进行了测定。
- [0160] 针对收缩后的热收缩性多层膜的Haze,按以下的基准进行了评价。将结果示于表2中。
- [0161] ○:Haze为35%以下
- [0162] ×:Haze大于35%
- [0163] 需要说明的是,收缩后的热收缩性多层膜的Haze的值记载为表2的括弧内的数值。
- [0164] (面积收缩率的评价)
- [0165] 将热收缩性多层膜的面积收缩率按以下的方法进行了测定。
- [0166] 将切割为100mm(纵向:MD)×100mm(横向:TD)的热收缩性多层膜浸渍于80℃的热水中10秒后取出,在常温的水中进行冷却。
- [0167] 针对浸渍并冷却后的热收缩性多层膜,用尺规测定MD的长度及TD的长度,根据浸渍前的MD的长度及TD的长度,分别求出MD的收缩率及TD的收缩率,基于此计算出面积收缩率。
- [0168] 面积收缩率通过 $[1 - (\text{收缩后的MD的长度} \times \text{收缩后的TD的长度}) / (\text{收缩前的MD的长度} \times \text{收缩前的TD的长度})] \times 100$ 而求出。
- [0169] 需要说明的是,针对面积收缩率,按以下的基准进行了评价。将结果示于表2中。
- [0170] ○:面积收缩率为60%以上、90%以下
- [0171] ×:面积收缩率小于60%或大于90%
- [0172] 需要说明的是,面积收缩率的值记载为表2的括弧内的数值。
- [0173] (由填充试验进行的一次密封部的密封强度的评价)
- [0174] 将约5kg的牛腿肉填充于各包装袋状的热收缩性多层膜,制成包装体之后,进行真空密封,准备了填充试验用样品。将所准备的填充试验用样品浸渍于加热至80℃的热水槽中3秒。之后,浸渍于2℃的冷水槽中10秒之后,确认了有无密封部分的破损。在各实施例及各比较例中,分别对每一个样品准备三个,分别进行了三次试验。
- [0175] 针对由填充试验进行的一次密封部的密封强度,按以下的基准进行了评价。将结

果示于表2中。

[0176] ○:在一次密封部处破损的袋一个也没有

[0177] ×:在一次密封部处破损的袋有一个以上

[0178] (包装体的外观的评价)

[0179] 针对由填充试验得到的热收缩后的包装体的外观,按以下的基准进行了评价。将结果示于表2中。

[0180] ○:热收缩性多层膜与牛腿肉密合,热收缩性多层膜不存在松弛

[0181] Δ:在牛腿肉的凹陷部分处,热收缩性多层膜呈褶皱状松弛

[0182] -:包装袋在密封部分处破损,无法评价

[0183] (热收缩性多层膜的制造性的评价)

[0184] 针对热收缩性多层膜的制造性,按以下的基准进行了评价。将结果示于表2中。○:能稳定地挤出、拉伸、卷绕

[0185] Δ:在为了拉伸而对管状体进行加热时,管状体的内表面层彼此熔接,无法顺利地拉伸

[0186] ×:吹胀膜泡不稳定且无法顺利地拉伸

[0187] [表2]

[0188]

实施例/ 比较例	内表面层的 EVA	80℃的热水中的一次密封部的密封强度		填充试验	80℃收缩后的 Haze (%)	面积收缩率 (%)	包装体的外观	膜的制造性
		强度最大值 (N)	能量最大值 (J)					
实施例 1	14 重量 %EVA	○ (2.1)	○ (0.018)	○	○ (27.1)	○ (68.7)	○	○
实施例 2	13 重量 %EVA	○ (2.2)	○ (0.020)	○	○ (26.5)	○ (69.2)	○	○
实施例 3	12 重量 %EVA	○ (2.4)	○ (0.021)	○	○ (25.7)	○ (66.9)	○	○
实施例 4	10 重量 %EVA	○ (2.5)	○ (0.030)	○	○ (24.3)	○ (65.8)	○	○
实施例 5	8 重量 %EVA	○ (2.6)	○ (0.035)	○	○ (23.5)	○ (62.8)	○	○
比较例 1	15 重量 %EVA	× (1.9)	× (0.012)	×	× (35.9)	○ (70.5)	-	○
比较例 2	16 重量 %EVA	× (1.7)	× (0.009)	×	× (40.7)	○ (71.5)	-	Δ

[0189]

比较例 3	5 重量 %EVA	○ (2.7)	○ (0.039)	○	○ (20.2)	× (58.5)	Δ	×
比较例 4	19 重量 %EVA	× (1.2)	× (0.005)	×	× (43.7)	○ (79.8)	○	Δ

- [0190] 工业上的可利用性
- [0191] 本发明可以用作食用肉等的真空包装材料用的膜。
- [0192] 符号说明
- [0193] 1、11 包装体
- [0194] 2 生肉(填充物)
- [0195] 3、13 耳部
- [0196] 12 加工肉

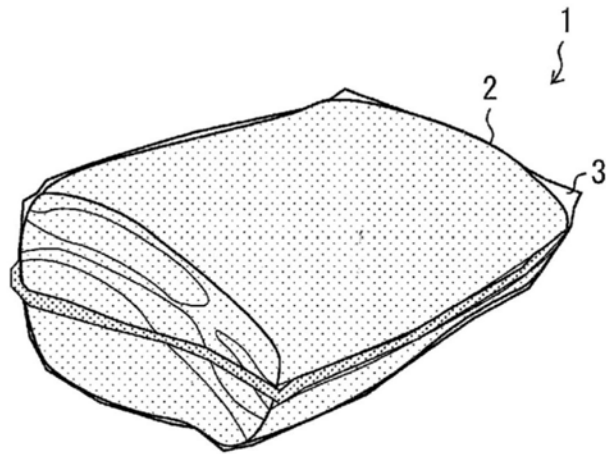


图1

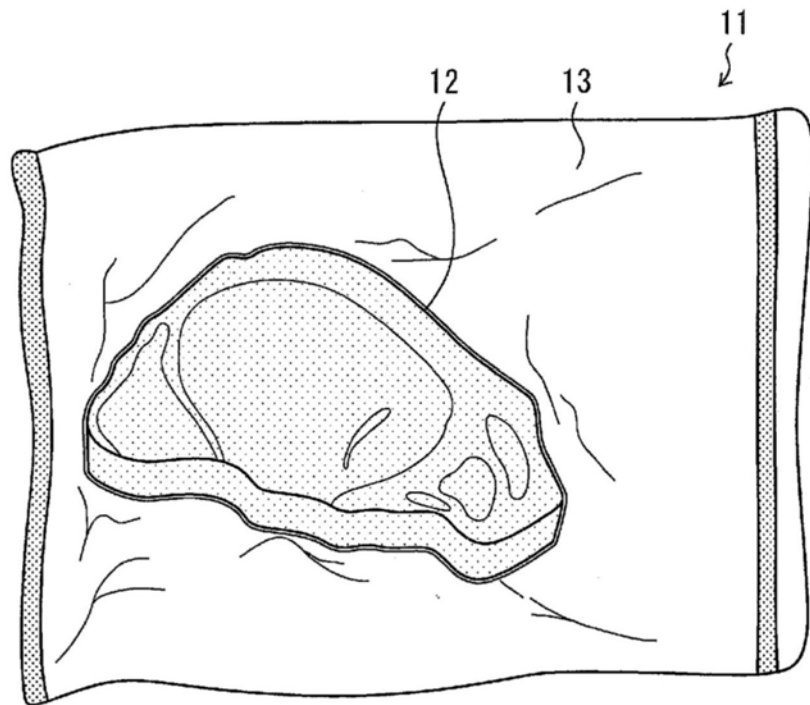


图2