

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08J 5/18

C08L 23/08

C08K 5/18 B32B 27/30

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95104729.9

[45]授权公告日 2000 年 6 月 28 日

[11]授权公告号 CN 1053913C

[22]申请日 1995.4.20 [24]颁证日 2000.4.7

[21]申请号 95104729.9

[30]优先权

[32]1994.4.20 [33]FR [31]9404724

[73]专利权人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72]发明人 米歇尔·德格兰德

审查员 李茂家

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 能用高频封接的热塑性薄膜

[57]摘要

本发明涉及包含至少一种乙烯共聚物的热塑性薄膜,它可以用高频电流封接,其特征在于该薄膜包含足够量的至少一种 N,N'-亚乙基双酰胺,从而获得 不超过 1 秒钟的高频封接时间。由此封接好的薄膜特别适用于包装工业。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 热塑性薄膜，它包括至少一种乙烯共聚物，可以用高频电流封接，其特征在于所述的薄膜包含小于0.6%重量的至少一种通式为 $[C_nH_{2n+1} - C(O) - NH - CH_2]_2$ 的 N,N'-亚乙基双酰胺，式中 n 是 17 - 21 之间的一个整数，从而可以获得不超过 1 秒种的高频封接时间。

2. 权利要求 1 所述的薄膜，其特征在于 N,N'-亚乙基双酰胺的量为 0.3 % - 0.5 % 重量。

3. 权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其特征在于 N,N'-亚乙基双酰胺是 N,N'-亚乙基双油酰胺。

4. 权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其特征在于它还包含选自脂肪酸伯酰胺、二氧化硅及滑石的抗阻塞添加剂。

5. 权利要求 3 所述的薄膜，其特征在于它还包含选自脂肪酸伯酰胺、二氧化硅及滑石的抗阻塞添加剂。

6. 权利要求 1 或 2 所述的薄膜，其特征在于该乙烯共聚物是(i) 乙烯和至少一种含有 2 - 6 个碳原子的饱和羧酸的乙烯酯的共聚物，(ii) 乙烯和至少一种丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯的共聚物，其中该烷基含有 1 - 10 个碳原子，(iii) 上述共聚物，还带有马来酸酐或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，或(iv) 至少两种上述共聚物的混合物。

7. 权利要求 3 所述的薄膜，其特征在于该乙烯共聚物是(i) 乙烯和至少一种含有 2 - 6 个碳原子的饱和羧酸的乙烯酯的共聚物，(ii) 乙烯和至少一种丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯的共聚物，其中该烷基含有 1 - 10 个碳原子，(iii) 上述共聚物，还带有马来酸酐或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯，或(iv) 至少两种上述共聚物的混合物。

8. 权利要求 4 所述的薄膜，其特征在于该乙烯共聚物是(i) 乙烯和至少一种含有 2 - 6 个碳原子的饱和羧酸的乙烯酯的共聚物，(ii) 乙烯和至少一种丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯的共聚物，其中该烷

基含有 1 - 10 个碳原子, (iii) 上述共聚物, 还带有马来酸酐或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 或(iv)至少两种上述共聚物的混合物。

9. 权利要求 5 所述的薄膜, 其特征在于该乙烯共聚物是(i)乙烯和至少一种含有 2 - 6 个碳原子的饱和羧酸的乙烯酯的共聚物, (ii) 乙烯和至少一种丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯的共聚物, 其中该烷基含有 1 - 10 个碳原子, (iii) 上述共聚物, 还带有马来酸酐或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 或(iv)至少两种上述共聚物的混合物。

10. 权利要求 1 或 2 所述的薄膜, 其特征在于所述薄膜含有聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物。

11. 权利要求 3 所述的薄膜, 其特征在于所述薄膜含有聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物。

12. 权利要求 4 所述的薄膜, 其特征在于所述薄膜含有聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物。

13. 权利要求 5 所述的薄膜, 其特征在于所述薄膜含有聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物。

14. 权利要求 6 所述的薄膜, 其特征在于该乙烯共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

15. 权利要求 7 所述的薄膜, 其特征在于该乙烯共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

16. 权利要求 8 所述的薄膜, 其特征在于该乙烯共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

17. 权利要求 9 所述的薄膜, 其特征在于该乙烯共聚物是乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

18. 由多层薄膜形成的包装物, 该薄膜在一面上包括至少一层权利要求 1 - 17 中任意一个所述的薄膜。

说明书

能用高频封接的热塑性薄膜

本发明涉及以乙烯共聚物为基的热塑性薄膜，该薄膜能用高频电流被快速封接。

在包装工业中，对具有特别优良的机械性能、较低的摩擦系数、令人愉快的感觉以及杰出的封接性能的热塑性薄膜的需求不断增长。

关于热塑性薄膜的封接，人们认为对于厚度超过100微米的薄膜来说，通过高频电流而产生的封接的性能要优于通过热产生的封接的性能。但是，采用高频电流的封接时间通常较长（2-3秒或更长），因而至今该方法仍未被包装速度日益加快的现代包装工业所接受。

在现在所考虑的领域中，人们认为当今封接时间不超过1秒钟则被认为是较短的。

国际专利申请WO 92-00125中描述了采用高频电流封接至少两层热塑性薄膜的方法（下文中称为HF封接），所述的薄膜包括选自乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物，EVA和聚乙烯的混合物，EVA和聚丙烯的混合物，或EVA、聚乙烯和聚丙烯的混合物的共聚物或共聚物-聚合物混合物。

在这些混合物中或在采用EVA本身的情况下，乙酸乙烯酯的重量含量为12%~28%。

在该国际申请中所述的方法包括:

—向至少两层塑性层加压,

—向所述的被加压层上施加HF电流, 以使它们封接在一起, 以及

—回收所述的被封接层。

尽管就该被封接薄膜的封接质量和机械性能来说该方法能完全满足, 但在该国际申请中没有给出有关封接速度以及以该速度所能获得的产品的信息。

本申请人公司对至少两层以乙烯共聚物为基的热塑性薄膜的HF封接速度进行了大量研究。

为了获得低于或最多等于1秒钟的封接时间, 本申请人公司注意到必须增加用来进行HF封接的电极的每单元面积的能量。

但是, 本申请人公司发现当能量较高时, HF封接时间实际上非常短, 但是此时会产生火花, 这会使薄膜受损(撕破、穿孔、高度着色)。因此, 要限制所用的能量。

我们还发现在乙烯共聚物中存在高含量的共聚单体会缩短HF封接时间, 但不幸的是, 共聚单体含量高的产品较难挤出, 因为它们太粘, 这在现代包装机上是不可接受的。

现在已经发现至少包含一种乙烯共聚物的可以通过高频电流而封接的热塑性薄膜, 其特征在于该薄膜包含足够数量的至少一种通式为 $[C_nH_{2n+1}-C(O)-NH-CH_2]_2$ 的 N,N'-亚乙基双酰胺, 其中n是17-21之间的一个整数, 从而可以获得不超过1秒, 优选为0.2-0.5秒的HF封接时间。

作为举例, 可用于本发明的N,N'-亚乙基双酰胺可以是N,N'-

亚乙基双十八碳酰胺, N,N' -亚乙基双油酰胺, N,N' -亚乙基双二十碳酰胺, N,N' -亚乙基双二十二碳酰胺, N,N' -亚乙基双二十四碳酰胺以及至少两种上述 N,N' -亚乙基双酰胺的混合物。

在 N,N' -亚乙基双酰胺中, 本发明特别是涉及 N,N' -亚乙基双油酰胺(下文称为EBO)。

在可以进入本发明的热塑性薄膜组成中的乙烯共聚物中, 要特别提到共聚单体含量至少为每100克共聚物约0.09摩尔的乙烯的极性共聚物, 例如:

—乙烯和至少一种含有2-6个碳原子的饱和羧酸的乙烯酯(如乙酸乙烯酯或丙酸乙烯酯)的共聚物;

—乙烯和至少一种丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯(其中烷基含有1-10个碳原子)的共聚物, 如乙烯丙烯酸甲酯共聚物, 或乙烯/丙烯酸丁酯共聚物;

—上述共聚物, 并带有马来酸酐或(甲基)丙烯酸缩水甘油酯;

—至少两种上述共聚物的混合物。

本发明的薄膜还可以含有聚乙烯或乙烯与 α -烯烃的共聚物。

在这些乙烯共聚物中, 本发明最主要是涉及含有至少一种乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的热塑性薄膜, 所述的共聚物含有重量含量不超过40%, 优选为12%~28%之间的乙酸乙烯酯。

基于乙烯共聚物的热塑性薄膜的封接时间-低于或最长等于1秒钟, 可以通过采用重量含量相对于该热塑性薄膜来说不超过0.6%, 优选为0.3%~0.5%的 N,N' -亚乙基双酰胺而获得。

根据本发明的另一种形式, 该热塑性薄膜另外还含有抗阻塞添加剂, 该添加剂选自脂肪酸伯酰胺、二氧化硅、滑石以及至少两种

上述化合物的混合物。

作为举例，所述的饱和脂肪酸的伯酰胺可以是二十四碳酰胺、油酰胺、十八碳酰胺、十六碳酰胺以及至少两种上述化合物的混合物。

在这些脂肪酸伯酰胺中，优选采用二十四碳酰胺。

这些抗阻塞添加剂可以以相对该热塑性薄膜来说不超过约2%重量的比例使用。

基于乙烯共聚物的热塑性薄膜还可以含有至少一种可用于乙烯共聚物中的添加剂，如：

—料浆改性添加剂，如金属脂肪酸盐（硬脂酸锌），

—抗氧化剂，如空间位阻的酚，硫醇或亚磷酸盐，

—紫外辐射的吸收剂，如取代的二苯酮，取代的苯基苯并三唑和空间位阻的胺。阻燃剂，如镍络合物及无机或有机颜料，如氧化锌或氧化钛。

根据本发明，上述饱和脂肪酸的伯酰胺及添加剂的使用量必须使它们不会对该热塑性薄膜的封接速度产生影响。

本发明的热塑性薄膜可以通过将组合物挤出，挤出吹制或人们所熟知的“浇铸”技术而获得，所述的组合物是通过任何一种能够将N，N'-亚乙基双酰胺和任选地抗阻塞剂及其它添加剂分散在该乙烯共聚物中的方法而制备的。

就封接而言，为了获得良好的再现性，该添加剂必须完全分散在乙烯共聚物中，添加剂分散不均匀将会使高速封接的质量较差。

本发明的热塑性薄膜的厚度可以变化较大，通常它们可以不超过500微米，优选在50-300微米之间。

根据本发明，至少对两层基于乙烯共聚物的热塑性薄膜，优选对两层EVA薄膜进行封接。本发明还涉及包括本发明的薄膜的包装，该薄膜已由HF与其自身封接。

但是，在食品包装中常常要求对气体和/或水蒸汽具有良好的通透性。

它们通常通过人们已知的共挤出法技术而获得。

该技术包括将至少两层各自具有所需性能的聚合物共挤出。

本发明还涉及多层薄膜的包装，所述的多层薄膜在一面(i)上至少包括一层本发明的薄膜并且在该面(i)被放置与其本身接触后被HF封接。

作为举例，这类复合物可以是EVA/PE/EVA和EVA/PP/EVA三层层状物及多层层状物，如：

—EVA/粘结剂/EVOH/粘结剂/EVA

—EVA/粘结剂/PA/粘结剂/EVA，

其中EVA代表乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，PE和PP分别代表聚乙烯和聚丙烯，EVOH代表乙烯/乙烯醇共聚物。

根据本发明的另一种形式，这些包括至少一层本发明所述的基于乙烯共聚物（特别是基于EVA）的薄层的复合物可以用HF电流使之相互高速封接，也就是封接时间不超过1秒种。

根据本发明，热塑性薄膜的封接可以通过一种已知的方法进行，该方法包括将至少两层热塑性薄膜（或基于本发明所述的乙烯共聚物的复合物）放在HF封接压机的压板（任选已被预热的）之间，并施加压力（该压力是所封接的薄膜厚度的函数），然后在振荡电路被调节获得最大能量之后，将频率为27.12MHz的电流施加到被保持

在压力下的层上。

将该电流保持一段时间——即已知的封接时间，该时间不超过1秒种，然后任选地在回收被封接薄膜之前进行冷却。

在所获得的薄膜上根据NFT标准54120测定抗拉强度。

本发明的薄膜即使采用很短的封接时间（约0.2秒）也具有能获得较高抗拉强度的优点。

这些薄膜特别适用于包装清洁物品。

下列实施例用于说明本发明。

EVA薄膜的制备

该薄膜由从下列组分制得的组合物获得：

—EVA：乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，它含有24%重量的乙酸乙烯酯并具有3克/10分钟的熔体指数（根据ASTM标准D 1238，在190°C、2.16kg负荷下测得），

—N,N'-亚乙基双油酰胺(EBO)，以原配料的形式引入，在上述EVA中含有6% EBO，

—TiO₂，以原配料的形式引入，它在聚乙烯中的比例为70%，

—SiO₂，以原配料的形式引入，它在聚乙烯中的比例为50%，

—二十四碳酰胺(Eru.)，以原配料的形式引入，在聚乙烯中含有5%二十四碳酰胺，

—十八碳酰胺(Ste.)，以原配料的形式引入，在聚乙烯中含有5%十八碳酰胺。

将EVA颗粒和各种组分（以原配料的形式）根据表1中所示的重量百分比在Flobin型混合器中干混15分钟。

将由此获得的混合物送料至Buss Ko搅拌机中，该搅拌机配有

直径为88毫米的单螺杆，L/D等于21，并配有一个具有8排孔的腔转移混合器型混合头。该螺杆的速度为100转/分钟，挤出温度为170℃~205℃。

然后将该产物用人们熟知的“浇铸”技术，根据常用于EVA树脂的条件以薄膜形式挤出。

该EVA薄膜的厚度为220微米。

高频封接

采用Thimonnier型M31-BS 22 HF封接压机，该机配有2kw功率的HF发生器，它可以由一个电子计时器控制，一个手动、用于调节HF的装置，它包括5个位点，分别对应于0.4kw、0.8kw、1.2kw、1.6kw和2kw的功率，以及一个压缩空气源以获得至少 2×10^5 Pa的压力。

电极面积为 10.25cm^2 。

将要封接的薄膜放在该压机的压板和电极之间，加压，然后在选择手动装置的位点从而获得预定的功率之后施加频率为27.12MHz的电流并保持一段时间（即已知的封接时间），其范围为0.2~1秒。

将封接好的薄膜冷却，随后根据NFT标准54120测定其抗拉强度（拉引速度为100毫米/分钟）。

表1中报告了厚度为220微米的两层EVA薄膜的封接结果。

表2对应于三层复合物的封接结果，该复合物为EVA/PE/EVA，厚度分别为80微米/40微米/80微米。

EVA层的组成与表1中例3的相同。

PE为低密度线性聚乙烯。

实施例	组成						功率		封接时间 (s)	抗拉强度 (N/15 mm)
	EVA (%)	TiO ₂ (%)	SiO ₂ (%)	EBO (%)	ErU. (%)	Ste. (%)	(kW)	(kW/cm ³)		
1	94.9	3.6	1.2	0.3			0.8	0.078	1	28
							1.2	0.117	0.5	30
							1.6	0.156	0.2	24
2	94.6	3.6	1.2	0.6			0.8	0.078	1	30
							1.2	0.117	1	39
							1.2	0.117	0.5	30
							1.6	0.156	0.5	40
							1.6	0.156	0.2	22
							2	0.195	0.2	32
3	94.8	3.6	1.2	0.3	0.1		0.8	0.078	1	24
							1.2	0.117	1	43
							1.2	0.117	0.5	27
							1.6	0.156	0.5	35
							1.6	0.156	0.2	22
							2	0.195	0.2	33
4	94.8	3.6	1.2		0.1	0.3	0.8	0.078	1	裂开
							1.2	0.117	1	26
							1.2	0.117	0.5	20
							1.6	0.156	0.5	28
							1.6	0.156	0.2	裂开 火花重复 两次
							2	0.195	0.2	

表 1

封接时间 (s)	功率 (kW)	抗拉强度 (N/15 mm)
1	0.8	24
	1.2	28
0.5	1.2	28
	1.6	24.2
0.2	1.2	20.8
	1.6	21

表 2