



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101992888 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 15

(21) 申请号 200910168822. X

审查员 刘毅

(22) 申请日 2009. 08. 21

(73) 专利权人 翁文桂

地址 363000 福建省漳州市延安北路花园大厦 15 楼 D 座

(72) 发明人 翁文桂 周纯

(74) 专利代理机构 厦门市首创君合专利事务所有限公司 35204

代理人 李雁翔 杨依展

(51) Int. Cl.

B65D 65/40 (2006. 01)

B32B 27/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1745197 A, 2006. 03. 08,

WO 9605055 A1, 1996. 02. 22,

JP 2000355080 A, 2000. 12. 26,

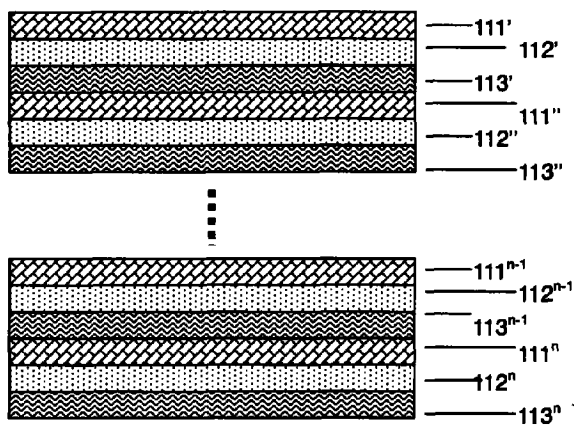
权利要求书1页 说明书14页 附图3页

(54) 发明名称

一种用于阻隔性包装的无金属箔的叠层材料

(57) 摘要

本发明公开了一种用于阻隔性包装的无金属箔的叠层材料,它至少包括一基材层组件和一复合阻隔层组件,该基材层组件和复合阻隔层组件层合在一起,该基材层组件能够起支撑作用,该复合阻隔层组件包含至少一个通过分割-再层叠汇合的层倍增共挤出方法制备的、含有复数个重复单元的复合阻隔层,其特征是:该每个重复单元至少包含三种聚合物组成,该每种聚合物组成都能形成一个个体层或多于一个的个体层,该些种聚合物组成中仅有一种聚合物组成是阻隔性聚合物组成,该阻隔性聚合物组成能够阻隔气体。



1. 一种用于阻隔性包装的无金属箔的叠层材料,它至少包括一基材层组件和一复合阻隔层组件,该基材层组件和复合阻隔层组件层合在一起,该基材层组件能够起支撑作用,该复合阻隔层组件包含至少一个通过分割-再层叠汇合的层倍增共挤出方法制备的、含有复数个重复单元的复合阻隔层,其特征是:该每个重复单元至少包含三种聚合物组成,该每种聚合物组成都能形成为一个个体层或多于一个的个体层,该些种聚合物组成中仅有一种聚合物组成是阻隔性聚合物组成,该阻隔性聚合物组成能够阻隔气体。

2. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:该基材层组件选自纸质基材和聚合物基基材中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:该阻隔性聚合物组成中的阻隔性聚合物材料为至少一种选自聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、聚甲基戊烯(PMP)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚氯乙烯(PVC)、聚合氧化乙烯(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、液晶聚酯、基于乙烯的离聚物、丙烯腈共聚物、乙烯和饱和酯的共聚物、乙烯-乙醇共聚物(EVOH)与至少一种选自尼龙6、尼龙66、尼龙10、尼龙6-10、尼龙6-12、尼龙12、无定形尼龙、MXD6尼龙的聚酰胺成分的混合物,以及它们的改性物和反应产物。

4. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:该阻隔性聚合物组成中的阻隔性聚合物材料为至少一种选自聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、聚甲基戊烯(PMP)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚氯乙烯(PVC)、聚合氧化乙烯(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、液晶聚酯、基于乙烯的离聚物、丙烯腈共聚物、乙烯和饱和酯的共聚物,以及他们的改性物和反应产物的聚合物成分与至少一种选自乙烯-乙醇共聚物(EVOH)、尼龙6、尼龙66、尼龙10、尼龙6-10、尼龙6-12、尼龙12、无定形尼龙、MXD6尼龙、以及他们的改性物和反应产物的聚合物成分所构成的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:该含有至少一个层倍增共挤出复合阻隔层的复合阻隔层组件中还包含至少一个阻隔性单层。

6. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:该含有至少一个层倍增共挤出的复合阻隔层的复合阻隔层组件中还包含至少一个其他非通过分割-再层叠汇合的层倍增共挤出制备的复合阻隔层。

7. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:还包括:能层合在基材层组件外侧的外层组件和能层合在阻隔层组件内侧的内层组件中至少一个。

8. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:还包括:用于粘合各组件以及组件内各层的粘结层组件。

9. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:还包括:可层合在各组件之间以及之内的中间层组件。

10. 根据权利要求1所述的一种阻隔性叠层包装材料,其特征是:还包括:用于填充聚合物组成的填充料,该填充料成片状。

一种用于阻隔性包装的无金属箔的叠层材料

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于阻隔性包装的无金属箔的叠层材料。

背景技术

[0002] 在现代社会生活中,对各种食品、医药产品以及日常用品等的保鲜、保质、保风味以及延长货架寿命功能的要求越来越高,因此阻隔性包装材料已成为各国竞相开发的热点。

[0003] 比较常见的阻隔性包装材料是一类通过层合各层材料而制得的叠层结构,且包括一层纤维材料例如纸作为结构材料,其两面用可热封塑料层覆盖。在高阻隔包装情况中,包装材料包括一层阻气隔氧材料,通常为铝箔通过一层可热封塑料或者粘结剂层合在纤维材料上,同时又被直接与内容物(即所包装的产品)相接触的一层或者多层可热封塑料所覆盖。这类含铝箔(Al)的高阻隔包装材料主要包括瑞典的利乐公司开发的结构为PE/纸板/粘结层/Al/PE/PE的叠层材料,瑞士SIG公司开发设计的结构为PE/白纸板/PE/Al/粘结层/PE的叠层材料,以及国内泉林包装公司开发的PE/纸板/Al/PE结构的材料。虽然目前国内的泉林以及天龙等包装企业也开始成长,但是中国企业的市场份额仍然非常小。

[0004] 金属铝箔作为高阻隔材料具有固有的优势,其不但阻气而且不受湿度影响。而许多聚合物阻隔性材料则虽然具有高阻气性但却对湿度敏感,或者对湿度不敏感但是阻气性一般。因此,目前的无菌包装中,高阻隔性的包装材料仍以含铝箔的层合材料占优势。然而铝箔的材料费高,在应用时一般需把铝箔加工到形成铝箔薄片的程度,加工费用也高。对于铝箔而言,只有当其厚度大于25微米以上时才是完全不透气的。而一般情况下要考虑材料的成本,包装材料中使用的铝箔厚度基本在10微米左右,因此阻隔性大打折扣。另外铝箔具有非常低的延展性和拉伸性,因此,当暴露于强拉伸和弯曲应力时很容易产生裂纹,特别是在包装用叠层制品的折叠或者弯曲部位。铝箔还缺乏在高速压力加工条件下必要的强度,即在划线、包装盒成型和包装盒分配过程中,缺乏形成综合的低渗透率结构所要求的抗应力裂纹的能力。此外,铝箔的使用还有环境方面的不良影响。金属检测时,包装材料中铝箔的存在还会发生干扰。使用铝箔的包装也不能进行微波处理。因此,有必要开发无铝箔的叠层结构,提供与铝箔相当的阻隔性能,又克服含铝箔包装的缺点。

[0005] 近年来,利乐拉瓦尔以及美国国际纸业等公司都在开发设计包含基材层的无铝箔叠层结构包装材料。在这些结构中,如中国专利ZL96197841.4, ZL96198157.1以及中国专利申请99817009.1, 200680031721.2等,被包覆或者夹芯的阻隔性聚合物的叠层聚合物膜涂覆或者层压在在基材内表面上,以期代替含铝箔的叠层包装材料。这些层叠在基材内表面的叠层聚合物材料可采用干式复合、无溶剂复合等方法制备,类似于普通多层共挤的包装用阻隔性复合聚合物薄膜。所以,要达到理想的阻隔效果和成本优势,基材内表面上的叠层聚合物材料的结构、性能以及制备技术起着决定性的作用。

[0006] 多层共挤复合聚合物薄膜的开发和研究也在近年来得到长足的发展。而且多层共挤薄膜与传统薄膜相比具有较大的性能和价格优势。然而,目前多层薄膜共挤技术,不管是

共挤吹塑还是共挤流延,都有很大的局限。这是因为共挤层数越高,共挤模头的建造和运行就越困难。目前全世界仅有约 25 套 9 层共挤吹塑生产线。共挤流延的模头相对比共挤吹塑模头简单,但是要建造层数高的模头仍然有很大困难。这样一来,共挤薄膜的层数就非常有限,导致共挤薄膜性能无法继续提高。

发明内容

[0007] 本发明提供一种无铝箔的包装用阻隔性叠层材料,其克服了背景技术叠层材料所存在的不足。

[0008] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:

[0009] 一种用于阻隔性包装的无金属箔的叠层材料,它至少包括一基材层组件和一复合阻隔层组件,该基材层组件和复合阻隔层组件层合在一起,该基材层组件能够起支撑作用,该复合阻隔层组件包含至少一个通过分割-再层叠汇合的层倍增共挤出方法制备的、含有复数个重复单元的复合阻隔层,该每个重复单元至少包含三种聚合物组成,该每种聚合物组成都能形成为一个个体层或多于一个的个体层,该些种聚合物组成中仅有一种聚合物组成是阻隔性聚合物组成,该阻隔性聚合物组成能够阻隔气体。

[0010] 本发明一较佳实施例中,该基材层组件选自纸质基材和聚合物基基材中的至少一种。

[0011] 本发明一较佳实施例中,该阻隔性聚合物组成中的阻隔性聚合物材料为至少一种选自聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、聚甲基戊烯(PMP)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚氯乙烯(PVC)、聚氧化乙烯(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯(PP)、液晶聚酯、基于乙烯的离聚物、丙烯腈共聚物、乙烯和不饱和酯的共聚物、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)和至少一种选自尼龙6、尼龙66、尼龙10、尼龙6-10、尼龙6-12、尼龙12、无定形尼龙、以及MXD6尼龙的混合物,以及它们的改性物和反应产物。

[0012] 本发明一较佳实施例中,该阻隔性聚合物组成中的阻隔性聚合物材料为至少一种选自聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)、聚甲基戊烯(PMP)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚氯乙烯(PVC)、聚氧化乙烯(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)、液晶聚酯、基于乙烯的离聚物、丙烯腈共聚物、乙烯和不饱和酯的共聚物,以及他们的改性物和反应产物的聚合物成分与至少一种选自乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)、尼龙6、尼龙66、尼龙10、尼龙6-10、尼龙6-12、尼龙12、无定形尼龙、MXD6尼龙、以及他们的改性物和反应产物的聚合物成分所构成的混合物中的至少一种。

[0013] 本发明一较佳实施例中,该含有至少一个通过层倍增共挤出复合阻隔层的复合阻隔层组件中还包含至少一个阻隔性单层。

[0014] 本发明一较佳实施例中,该含有至少一个层倍增共挤出的复合阻隔层的复合阻隔层组件中还包含至少一个其他非通过分割-再层叠汇合的层倍增共挤出制备的复合阻隔层。

[0015] 本发明一较佳实施例中,还包括:能层合在基材层组件外侧的外层组件和能层合在阻隔层组件内侧的内层组件中的至少一个。

[0016] 本发明一较佳实施例中,还包括:用于粘合各组件以及组件内各层的粘结层组件。

[0017] 本发明一较佳实施例中,还包括:可层合在各组件之间以及之内的中间层组件。

[0018] 本发明一较佳实施例中,用于填充聚合物组成的填充料,该填充料成片状。

[0019] 本发明的技术方案与背景技术相比:申请人巧妙地采用一个包含至少一个包含至少三个聚合物组成的由分割-再层叠汇合的层倍增多层共挤出技术制备的复合阻隔层的复合阻隔层组件与基材层组件以及可选择的外层组件、内层组件、中间层组件以及粘结层组件进行灵活组合,制备无铝箔的阻隔性叠层包装材料。它具有如下优点:1、通过选择层倍增共挤出的复合层中的仅包含一个阻隔性组成的至少三个聚合物组成以及复合层中重复单元的层数量,就可以制备丰富多样的包含至少三个聚合物组成的复合阻隔层,可以减少阻隔性材料用量,能够降低制造成本;2、复合阻隔层中的至少两个非阻隔性聚合物组成所对应的个体层可以相互粘合,相互包夹,相互配合,达到与阻隔性聚合物组成所对应的个体层更加良好的粘合,保证阻隔性个体层的完整,提高阻隔复合层的机械强度,促进阻隔复合层的平整;3、通过对阻隔性聚合物组成中的阻隔性聚合物成分的选择,能够方便加工和提高阻隔性能;4、选择引入片状填料,在提高阻隔性能的同时降低成本;5、通过选择引入其他该层倍增共挤的阻隔复合层以及其他阻隔性单层或者复合层,又可以进一步丰富复合阻隔层组件的结构、性能、价格以及用途。由层倍增共挤的阻隔性包装材料在层的数量和个体层的厚度等方面比传统多层共挤更加灵活可调,层数量可以大大增加,层厚度可以大大减小。该多层共挤使得不同聚合物组成以三明治形式互相包夹,提高了多层材料的总体机械强度。通过该多层共挤,原本比较脆的材料特别是阻隔性材料,可以很好地与非脆性材料共挤出,当层数增加厚度减小时薄层材料的脆性可大大减弱。多层材料显示出优异的抗撕裂能力,抗针孔性。层数的增加和层厚的减小也产生更加弯曲的小分子迁移通道,提高了阻隔性。同时由于层数的增加和层厚的减小,阻隔性材料被置于受限空间中,可以表现出有助于提高阻隔性的特殊结晶性能、微观形态等。层倍增多层共挤使得以更少的阻隔性材料达到更佳的阻隔性,因此具有更加优异的性能和价格优势。在本发明的包装材料中,材料的结构可以通过组件的选择以及各组件特别是层倍增复合层组件结构的选择和设计来进行选择和设计,因此具有非常多样的结构、性能和价格,可以满足广泛的包装要求,与因此目前其他的无铝箔叠层包装材料相比具有显著优点。

附图说明

[0020] 下面结合附图和实施例对本发明进行进一步的阐述。

[0021] 图1为本发明的无铝箔包装用阻隔性叠层包装材料的整体结构示意图。

[0022] 图2为本发明的无铝箔包装用阻隔性叠层包装材料的整体结构的四种优选方案示意图。

[0023] 图3为本发明的无铝箔包装用阻隔性叠层包装材料中的层倍增挤出制备的包含三个聚合物组成且重复单元为三层的阻隔复合层结构的一种优选方案示意图。

[0024] 图4为本发明的无铝箔包装用阻隔性叠层包装材料中的层倍增挤出制备的包含三个聚合物组成且重复单元为四层的阻隔复合层结构的一种优选方案示意图。

[0025] 图5为本发明的无铝箔包装用阻隔性叠层包装材料中的层倍增挤出制备的包含三个聚合物组成且重复单元为五层的阻隔复合层结构的两种优选方案示意图。

具体实施方式

[0026] 图 1 描述了本发明的无铝箔阻隔性叠层包装材料的整体结构。材料中至少包含一个基材层组件 40 和一个聚合物复合阻隔层组件 60。在本发明的实施方案中,除了基材层组件 40 和聚合物复合阻隔层组件 60 外,其他的组件层为非必要的。取决于基材层的材料性质,可选择性地在基材层外表面增加一个聚合物外层组件 20。另外可以根据需要,选择增加一个聚合物内层组件 80,用于直接接触内容物和密封。这里的内、外指代靠近内容物和远离内容物。为了提高各组件层之间的层合强度,可以选择性地引入聚合物粘结层组件,如图 1 中的 30、50 和 70。根据本发明,每个组件都可以包含一个或者多个(复合)层,且在每个组件中各层的层合可以直接或者通过粘结层(组件)进行。原因是具有多(复合)层的某个组件可能发挥比单(复合)层的某个组件更加优异的性能,而一个含有多层的组件内的各层之间可能需要通过粘结剂来促进层合。这些组件之间还可以层合其他的包含一个或者多个层的中间层组件。本发明优选仅包含一个(复合)层的组件,或者不含粘结层的多(复合)层的组件。这里的复合层(composite layer)表示这些层本身是由多于一个的单层或者个体层构成,组件(component unit)表示一个包含一层或者多层的作为一个具有特定功能(例如支撑)的元件层。

[0027] 根据本发明,外层组件、内层组件、中间层组件以及粘结层组件为可选组件,因此除了图 1 所描述的叠层材料整体结构外,还有其他多种优选方案。粘结层组件是可以最先被排除的,因为一般情况下可以根据材料的选择使得各组件能有合适的层合。排除粘结层组件还可以简化工艺、节约成本以及提高材料的环保性能和可重复利用性。图 2 描述了本发明的不含粘结层组件的材料整体结构的几种优选方案,但本发明不限于此。图 2a 中,该材料中只包含一个基材层组件 240 和一个复合阻隔层组件 260。图 2b 中,该材料中只包含一个基材层组件 340、一个复合阻隔层组件 360 和一内层组件 380。图 2c 中,该材料中只包含一个基材层组件 440、一个复合阻隔层组件 460、一内层组件 480 和一外层组件 420。图 2d 中,该材料中只包含一个基材层组件 540、一个复合阻隔层组件 560 和一外层组件 520。

[0028] 根据本发明,一个聚合物组成包含一种或者多种聚合物成分以及可选的其他非聚合物成分,包括但不限于聚合物添加剂、助剂、填料等。包含有阻隔性聚合物成分的聚合物组成称为阻隔性聚合物组成,所对应的个体层(或者单层)则称为阻隔性个体层(或者单层);反之,则称为非阻隔性聚合物组成和非阻隔性个体层(或者单层)。在本发明中,还可以定义除了包含一种聚合物成分外不含其他成分的聚合物组成为单一聚合物,而除了包含一种聚合物成分外还包含其他一种或者多种聚合物或者非聚合物成分的聚合物组成为聚合物复合物。所以这里的复合包括了聚合物领域所熟知的共混、填充等概念。这里又定义这些单一聚合物和聚合物复合物中包含的一种或者多种聚合物成分为聚合物材料,即这些聚合物材料为单一聚合物成分或者多种聚合物成分的混合物。例如一个聚合物组成中仅包含线性低密度聚乙烯(LDPE)而不包含其他任何成分,则该组成称为单一聚合物;纳米粘土填充的 LDPE 可称为填充型聚合物复合物;添加有抗老化剂的 LDPE 也是聚合物复合物;LDPE 和 HDPE 的共混物也是聚合物复合物;尼龙 6 和马来酸酐改性的 LDPE 的共混物可以称为阻隔性聚合物复合物。两个聚合物组成中的组成成分不同时,即视为不相同的聚合物组成,例如 LDPE 和纳米粘土填充的 LDPE 为不相同的聚合物组成,但它们当中的聚合物材料相同。

[0029] 根据本发明,基材层可以是纸质基材,也可以是聚合物基基材,用于支撑本发明的

包装材料。纸质基材可以选自漂白纸、非漂白纸、非漂白和漂白纸的叠层纸、粘土涂覆纸、瓦楞纸、合成纸、牛皮纸、硫化物纸、多层胶合纸板等。本发明优选具有合适强度和厚度的漂白纸和牛皮纸作为纸质基材。聚合物基基材是指以聚合物为主（基）体的基层材料，包括单一聚合物以及聚合物复合物等。在本发明中，一般要求聚合物基基材是厚度在 100 微米以上的板材或者片材，优选厚度在 100 微米至 1000 微米之间。可以用于制备聚合物基基材的聚合物基体包含至少一种通用聚合物成分，这些聚合物成分可以是任意合适的天然或者合成的热塑性树脂或者热固性树脂，可以是线性、枝化状、星状或者交联高分子，包括但不限于聚烯烃系高分子、丙烯酸系树脂、丙烯腈系树脂、聚酯、聚酰胺、不饱和聚酯、生物聚酯、聚醚、聚氨酯、苯乙烯系高分子、氯乙烯系高分子、聚硫化物、环氧树脂、酚醛树脂，以及他们的共聚物、缩合物、加成物、改性物和反应产物等。其中共聚、缩合、加成是高分子领域技术人员所熟知的；反应可以是各种合适的化学反应，改性可以是各种合适的化学或者物理方法进行的改性，这些反应和该性包括但不限于接枝、氧化、臭氧化、交联、水解、卤化、酸化、酰化、酯化、胺化、烷基化等，同时反应和改性适用于上述聚合物成分本身以及他们的单体、前驱体和预聚物等。优选的合适通用聚合物成分的例子包括但不限于由聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚氯乙烯（PVC）、聚苯乙烯（PS）、聚碳酸酯（PC）、生物聚酯、ABS、聚甲醛、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），以及他们的共聚物、缩合物、加成物、反应产物和改性物等。聚合物基体中除了包含上述的至少一种聚合物成分外，还可以包含其他一种或者多种合适的聚合物材料用以制备聚合物的共混复合物。填充型聚合物复合物中除了至少一种聚合物材料成分外还包含用于填充聚合物基体的各种合适的有机和无机填料，包括但不限于木屑、纤维素纤维、玻璃纤维、炭黑、石墨、白云石、白垩、滑石、云母、碳酸钙、粘土（如蒙脱石、高岭土等）、粉煤灰、玻璃粉末、硅藻土、硅石、二氧化硅、沸石、金属氢氧化物、金属氧化物（如氧化钙、二氧化钛等）、金属硫酸盐、金属碳酸盐，以及它们的改性物和混合物，还可以是各种合适线、网、布等。聚合物基材中还可以包含其他的非聚合物成分，例如添加剂、助剂等，包括但不限于抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、润滑剂、抗阻塞剂、无机 / 有机膨胀剂、发泡剂、涂覆材料和颜料等聚合物材料领域所熟知的成分。由于基材层不与内容物直接接触，因此聚合物基基材可以包含各种合适的回收的聚合物材料，大大提高了材料的再利用，环保又节约成本。基材层组件可以有多于一个层，本发明优选只包含一个层。

[0030] 聚合物外层组件的主要功能包括保护基材层，提高印刷性，提高密封性和提高阻隔性，特别是液体和水蒸气阻隔性等。在本发明中，外层组件中的聚合物材料优选包含至少一种聚烯烃类聚合物成分，如聚乙烯、聚丙烯、乙烯系共聚物等。这些聚合物成分可以包括但不限于高密度聚乙烯（HDPE）、中密度聚乙烯（MDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、甚低密度聚乙烯（VLDPE）、超低密度聚乙烯（ULDPE）、茂金属聚乙烯（mPE）、环状烯烃共聚物（COC）、等规聚丙烯（iPP）、间规聚丙烯（sPP）、双轴拉伸聚丙烯（BOPP）、流延聚丙烯（CPP）、茂金属聚丙烯（mPP）、乙烯- α 烯烃共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物（EVA）、乙烯-甲基丙烯酸共聚物（EMA）、乙烯-丙烯酸共聚物（EAA），以及它们的反应产物和改性物等。反应产物和改性物的定义与基材层组件中相应的定义相一致。外层组件中的聚合物材料也可以被一种或者多种合适的颗粒状有机或者无机填料填充，这些填料与基材层中可用的填料相一致。本发明外层组件的聚合物组成优选低密度聚乙烯（LDPE）、线性低密度聚乙烯（LLDPE）、乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）以及茂金属聚乙烯（mPE）和茂金属聚丙烯

(mPP), 以及他们的改性物中的单一聚合物和复合物。

[0031] 在本发明中, 聚合物阻隔复合层组件包含一个或者多个层倍增共挤出的复合层以及可选的一个或者多个其他方法制备的阻隔性单层或者复合层。该至少一个的层倍增共挤出的阻隔复合层中含有复数个的重复单元, 每个重复单元至少包含三个个体层, 每一个个体层对应于一个聚合物组成, 其中至少有三个个体层对应的聚合物组成是互不相同的, 即阻隔复合层中至少含三个不同的聚合物组成, 但聚合物组成的数量不大于个体层数量。换言之, 所述的层倍增共挤出的阻隔复合层的重复单元中包含至少三个不同的聚合物组成, 重复单元至少包含三个个体层, 每一个个体层对应于所述至少三个不同聚合物组成中的一个, 但聚合物组成的数量不大于个体层数量。本发明中, 该至少三个不同聚合物组成中仅有一个组成是包含有至少一种阻隔性聚合物成分的阻隔性聚合物组成, 该阻隔性聚合物成分具有较高的气体(氧气)阻隔能力。阻隔性单层中的聚合物组成包含至少一种气体阻隔性聚合物成分。其他方法制备的阻隔复合层中至少包含两个单层, 其中至少一个阻隔性单层; 该复合层可以有类似于层倍增挤出的阻隔复合层的结构。

[0032] 在本发明中, 层倍增共挤出的复合层的重复单元中的每一个个体层对应于至少三个不同聚合物组成中的一个。理论上, 在个体层数量不太大的情况下, 该些个体层所对应的聚合物组成之间可以互不相同, 即重复单元包含多少个个体层就包含多少个不同的聚合物组成。但是一般情况下, 聚合物组成的数量是比较有限的, 或者为了成本等考虑, 优选某一定数量的聚合物组成。在本发明当中, 优选重复单元中包含的聚合物组成的数量为至少三个但不多于六个。而当个体层数量大于聚合物组成数量时, 明显地重复单元中将有某些不同位置的至少两个个体层对应于相同的聚合物组成。在本发明中不同的个体层可以指该些个体层中的聚合物组成不同, 可以指该些个体层聚合物组成相同但厚度不同或者在重复单元中位置不同, 但未特别注明则不同个体层一般指具有不同聚合物组成的个体层。以下通过对一些优选方案的描述, 可以使本发明的层倍增共挤出阻隔复合层的结构更清晰。

[0033] 图 3 描述了本发明的一种仅包含三个聚合物组成且重复单元仅为三层的层倍增共挤出的复合阻隔层的优选结构。这里定义图片上方的层为靠近基材层组件的层, 而图片下方的层为靠近内容物的层。其中重复单元结构以 111/112/113 表示, 其中 111、112、113 分别表示三个不同位置的个体层, 即第一、第二和第三个个体层; 图中标号的上标是为了区分重复单元在复合层中的位置, 例如 111' 和 111n 分别为靠近基材层组件的重复单元的第一个个体层以及靠近内容物的重复单元的第一个个体层。根据本发明, 该三个不同的聚合物组成成为两个不同的非阻隔性组成和一个阻隔性组成, 这里分别以组成 A、B 和 C 表示。图 3 中重复单元的不同位置的三个个体层 111、112、113 与三个不同的聚合物组成 A、B、C 可以有六种对应形式, 即 A/B/C、A/C/B、B/A/C、B/C/A、C/A/B、C/B/A 六种排列。因为三个组成不相同, 而且复合层结构根据靠近内容物和基材层组件的个体层不同而不同, 所以阻隔复合层有六种不同的结构, 每一种结构对应于上述的一种聚合物组成的排列形式。在本发明中有时为了方便起见可以直接以对应的聚合物组成表示个体层(或者单层), 例如对应于组成 A 的个体层 111 也直接称之为个体层 A, 因为这里的数字标号 111 表示位置信息。

[0034] 当重复单元为四层但仅包含三个聚合物组成时, 根据本发明, 四个个体层中可以有二个对应于非阻隔性聚合物组成组成 A, 一个对应于非阻隔性组成 B 和一个对应于阻隔性组成 C; 也可以有一个对应于非阻隔性组成 A, 二个对应于非阻隔性组成 B 和一个对应于

阻隔性组成 C ;还可以有一个对应于非阻隔性组成 A,一个对应于非阻隔性组成 B 和两个对应于阻隔性组成 C ;共三种组合。如果相邻两层为相同组成,则在一般情况下可视为等同于三层重复单元结构。因此上述的每种组合实际上均有 18 种排列,使得包含三个聚合物组成的四层重复单元可以有 54 种结构。图 4 描述了本发明的一种重复单元为四层但仅包含三种聚合物组成的层倍增共挤出的复合阻隔层的优选结构,其重复单元结构可以是例如 B/A/C/A,即不同位置的个体层 121、122、123 和 124 分别对应于聚合物组成 B、A、C 和 A,当然本发明不限于此。四层的重复单元还可以有四个不同的聚合物组成,则根据本发明可以有三个不同的非阻隔性组成和一个阻隔性组成,重复单元可以有 24 种结构。包含四个不同聚合物组成的重复单元也可以有多于四个个体层,结构可以更加多样。

[0035] 当重复单元为五层但仅包含三个聚合物组成时,根据本发明,五个个体层中可以有二个对应于非阻隔性组成 A,二个对应于非阻隔性组成 B 和一个对应于阻隔性组成 C ;可以有二个对应于非阻隔性组成 A,一个对应于非阻隔性组成 B 和二个对应于阻隔性组成 C ;可以有一个对应于非阻隔性组成 A、二个对应于非阻隔性组成 B 和二个对应于阻隔性组成 C ;可以有一个对应于非阻隔性组成 A,一个对应于非阻隔性组成 B 和三个对应于阻隔性组成 C ;可以有一个对应于非阻隔性组成 A,三个非阻隔性组成 B 和一个对应于阻隔性组成 C ;可以有三个对应于非阻隔性组成 A,一个对应于非阻隔性组成 B 和一个对应于阻隔性组成 C ;共六种组合。理论上每种组合都有 120 种排列形式,但如果相邻两层或者三层为相同组成,则在一般情况下可视为等同于四层或者三层重复单元结构。图 5 描述了本发明的两种重复单元为五层但仅包含三种聚合物组成的层倍增共挤出的复合阻隔层的优选结构,但本发明不限于此。图 5a 中重复单元结构可以是例如 A/B/C/B/A,即不同位置的个体层 131、132、133、134 和 135 分别对应于聚合物组成 A、B、C、B 和 A,但本发明不限于此。图 5b 中重复单元结构可以是例如 A/B/A/C/A,即不同位置的个体层 141、142、143、144 和 145 分别对应于聚合物组成 A、B、A、C 和 A,但本发明不限于此。五层的重复单元还可以有四个或者五个聚合物组成,因此可以有更多的组合和结构。包含五个聚合物组成的重复单元也可以有多于五个个体层,结构可以更加多样。

[0036] 根据本发明,层倍增共挤出的复合阻隔层中的重复单元可以有多于六个聚合物组成和多于六个层,因此重复单元可以有非常多样的结构。该领域经验丰富的技术人员可以根据需要进行合理的选择和设计。本发明优选重复单元中的不同聚合物组成不多于六个。

[0037] 可以看出,当重复单元中包含三个以上不同聚合物组成,且重复单元具有三个以上个体层时,这些阻隔性复合层的结构是非常丰富多样的,可以为包装材料的设计提供极大的便利和自由。

[0038] 当阻隔性组件中除了包含层倍增共挤出的复合阻隔层外时,选择包含一个或者多个其他方法制备的阻隔性单层或者复合层,又可以丰富包装材料的设计。

[0039] 阻隔可以是阻气、防水和防油等,这里主要指阻气特别是阻氧气。因此阻隔性聚合物组成中要求包含具有较高气体(氧气)阻隔性的聚合物成分。根据上述对聚合物组成的定义这些阻隔性聚合物组成,即阻隔性个体层(或者单层)对应的聚合物组成,可以是单一阻隔性聚合物和阻隔性聚合物复合物。这些单一阻隔性聚合物和阻隔性聚合物复合物中包含有通过一种或者多种阻隔性聚合物成分构成的阻隔性聚合物材料。本发明中,这些阻隔性聚合物材料可以是聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯腈(PAN)、丙烯腈共聚物、聚酰亚胺(PI)、

聚甲基戊烯 (PMP)、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚氯乙烯 (PVC)、聚合氧化乙烯 (PEO)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、液晶聚酯、基于乙烯的离聚物、乙烯和不饱和酯的共聚物,以及它们的改性物和反应产物等成分中的一种或者多种。阻隔性聚合物材料还可以是上述至少一种阻隔性聚合物成分与乙烯-乙醇共聚物 (EVOH)、尼龙 6、尼龙 66、尼龙 10、尼龙 6-10、尼龙 6-12、尼龙 12、无定形尼龙、MXD6 尼龙,以及他们的改性物和反应产物等成分中的至少一种的混合物。阻隔性聚合物材料还可以是乙烯-乙醇共聚物 (EVOH) 与尼龙 6、尼龙 66、尼龙 10、尼龙 6-10、尼龙 6-12、尼龙 12、无定形尼龙、MXD6 尼龙等聚酰胺成分中的至少一种的混合物,以及该些混合物的改性物和反应产物等其中的一种或者多种。改性物和反应产物的定义与前文相类似。

[0040] 阻隔性复合层中的非阻隔性或者低阻隔性聚合物组成,即非(低)阻隔性个体层(或者单层)对应的聚合物组成,一般不具有良好的气体阻隔性功能,该些材料的使用一般起到增强、增韧、分散、粘合、密封、降低成本等作用。该些聚合物组成中的聚合物成分可以是任意合适的天然或者合成的热塑性树脂或者热固性树脂,可以是线性、枝化状、星状或者交联高分子,包括但不限于聚烯烃系高分子、丙烯酸系树脂、丙烯腈系树脂、聚酯、不饱和聚酯、生物聚酯、聚醚、聚氨酯、聚硅氧烷、苯乙烯系高分子、氯乙烯系高分子、聚硫化物、环氧树脂、酚醛树脂,以及他们的共聚物、缩合物、加成物、反应产物和改性物等。合适的非(低)阻隔性聚合物成分的具体例子包括但不限于高密度聚乙烯 (HDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、甚低密度聚乙烯 (VLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE)、茂金属聚乙烯 (mPE)、环状烯烃共聚物 (COC)、等规聚丙烯 (iPP)、间规聚丙烯 (sPP)、茂金属聚丙烯 (mPP)、乙烯- α 烯烃共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (EMA)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA),酸酐改性的聚乙烯、酸改性的聚烯烃、环氧官能化聚乙烯、氧化聚乙烯、氯化聚乙烯、金属中和的乙烯甲基丙烯酸共聚物、酸酐改性聚丙烯、环氧官能化聚丙烯、聚丙烯酸、聚丁烯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚异戊二烯、聚戊二烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物 (EPDM)、聚苯乙烯 (PS)、丙烯腈-丁烯-苯乙烯共聚物 (ABS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物 (AS)、丁二烯-苯乙烯共聚物、聚甲醛、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚醚类聚氨酯、聚酯类聚氨酯、聚烯烃类聚氨酯、聚丙烯酸类聚氨酯、聚碳酸酯类聚氨酯、聚二甲基硅氧烷 (PDMS)、聚氧化乙烯 (PEO)、聚环氧丙烷 (PPO)、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物、聚四氢呋喃、聚碳酸酯 (PC)、聚 ϵ -己内酸酯、聚乳酸 (PLA)、聚羟基脂肪酸酯 (PHA),以及他们的共聚物、缩合物、加成物、反应和改性产物等。本发明优选低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 以及茂金属聚乙烯 (mPE) 和茂金属聚丙烯 (mPP) 等性能和价格优良的聚合物成分。合适的非(低)阻隔性聚合物成分也可以作为阻隔性聚合物组成中的可选聚合物成分,与阻隔性聚合物成分混合使用,一般用于起到增强、增韧、促进粘合、降低成本等作用。

[0041] 可选的用于阻隔性复合层和单层中聚合物组成的颗粒状填料和添加剂和助剂等非聚合物成分与其他组件中相类似。当没有内层组件时,该些非聚合物成分一般要求无毒、无害、无不良作用等。本发明中用于填充阻隔性聚合物的颗粒状填料优选具有一定直径厚度比 (aspect ratio) 的片状无机填料,如石墨、粘土、滑石、云母、碳酸钙、白云石、白垩等。填充阻隔性聚合物能大大降低材料成本,因为一般阻隔性聚合物的价格是决定包装材料价格主要因素。填充大直径厚度比的片状无机填料,还可以产生弯曲延长的小分子迁移通道,

提高材料的阻隔性能。

[0042] 内层组件直接接触内容物,因此构成内层组件的材料取决于内容物的性质。在包装领域经验丰富的技术人员可以根据需要进行合理的选择。一般情况下要求内层组件的材料对内容物具有化学惰性,对内容物中的液体成分和水蒸气有高的阻隔性,对内容物中的各成分具有低的吸收。而且一般情况下要求内层组件的材料具有可密封性,特别是热封性能。因此本发明的构成内层组件的聚合物组成优选与构成外层组件组成类似。其中所包含的至少一种合适的聚合物成分可以包括但不限于高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、甚低密度聚乙烯 (VLDPE)、茂金属聚乙烯 (mPE)、环状烯烃共聚物 (COC)、等规聚丙烯 (iPP)、间规聚丙烯 (sPP)、双轴拉伸聚丙烯 (BOPP)、流延聚丙烯 (CPP)、茂金属聚丙烯 (mPP)、乙烯- α 烯烃共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (EMA)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA),以及它们的改性物和反应产物等。改性物和反应产物的定义与前文相类似。本发明中,优选低密度聚乙烯 (LDPE)、线性低密度聚乙烯 (LLDPE)、乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 以及茂金属聚乙烯 (mPE),以及他们的改性物和反应产物。可以用于内层组件聚合物组成中的填料、添加剂和助剂等非聚合物成分与其他组件中聚合物组成相类似,但一般要求无毒、无害、无不良作用等。内层组件是可选的。一般当阻隔层组件中最靠近内容物的层为非封合性或者为厚度比较薄的封合性聚合物组成时,需选择引入封合性内层聚合物组件。当选择引入内层组件时,该组件可以包含一层或者多层,优选为一层。

[0043] 可以用于粘结各组件层或者组件层内各层的粘结剂组成的粘结剂聚合物成分包括但不限于酸酐改性的聚乙烯、酸改性的聚烯烃、环氧官能化聚乙烯、氧化聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)、金属中和的乙烯甲基丙烯酸共聚物、乙烯丙烯酸共聚物 (EAA)、乙烯甲基丙烯酸共聚物 (EMA)、酸酐改性聚丙烯、环氧官能化聚丙烯、茂金属聚乙烯 (mPE)、聚丙烯酸、聚酯、聚氨酯、离子聚合物,苯乙烯系热塑性弹性体 (SBC)、氯乙烯系热塑性树脂 (TPVC)、烯烃系热塑性树脂 (TPO)、腈系热塑性树脂、聚酰胺系热塑性树脂 (TPAE)、氟系热塑性树脂、聚氯乙烯系热塑性树脂 (CPE) 和氯化苯乙烯系热塑性树脂,以及它们的共聚物、缩合物、加成物、改性物、反应和改性产物等。共聚物、缩合物、加成物、改性物、反应和改性产物的定义与前文相类似。粘结层组件为可选的。考虑到包装材料的制备工艺、价格、环保、毒性、再利用等因素,当选择使用粘结剂时本发明优选酸酐改性聚烯烃和乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA)。这些粘结性材料也可以作为其他聚合物组成中的添加共混物,以达到不增加额外粘结层的情况下增加相邻层间的粘结力。部分该些粘结剂成分可以与阻隔性聚合物或者非阻隔性聚合物共混或者作为共混的增容剂使用。

[0044] 中间层组件一般指层合在外层、基材层、复合阻隔层以及内层等组件之间的某些聚合物组件。这类组件一般可以起到阻湿、阻光、增色、支撑等作用,但为非必要的。可用于中间层组件的聚合物成分包括但不限于聚烯烃、聚酯、生物聚酯,以及它们的改性物和反应产物。改性物和反应产物的定义与前文相类似。同理,如果中间层组件中有多于一个层时,各层之间可以直接层合或者通过粘结层组件层合。同理,粘结层组件以及中间层组件中的聚合物组成中也可以包含合适的填料、添加剂和助剂等成分。

[0045] 本发明中所采用的层倍增共挤出法是一种对进料料流进行分割-再层叠汇合操作的方法,每个这样的操作都伴随着对料流的宽度扩展和高度收缩,并且使料流层数量成

倍增加,料流个体层厚度成倍减小。层倍增操作由层倍增器进行。具有层倍增能力的层倍增器挤出装置可参见中国实用新型专利申请 200820229095.4 和 200820229641.4,以及中国发明专利申请 200810072529.9。当层倍增器以首尾串联使用时,料流层数被增加到原来的倍数为 $2^{m_2} \times 3^{m_3} \times 4^{m_4} \times \dots \times n^{m_n}$,其中指数 $m_2, m_3, m_4, \dots, m_n$ 分别是在料流挤出方向上所采用的双重、三重、四重、 \dots, n 重层倍增器的数量。本发明中优选采用双重和 / 或者四重层倍增器首尾串联组成层倍增部,作为模块与其他挤出操作所需要的模块例如进料器、计量泵、供料头、挤出头等组合使用。本发明中进料器优选单螺杆或者双螺杆挤出机,而供料头可以只具有简单的汇合层叠功能或者具有增层能力。简单汇合层叠功能的供料头提供的汇合主料流的层数量与进料料流数量一致;具有增层能力的供料头提供的汇合主料流的层数量大于进料料流数量;增层供料头在一定程度上可以等效于在普通供料头上游连接分流器的组合。挤出时,各进料组成通过进料器(和可选择的计量泵),进入供料头并得到汇合层叠(并可能被初步增层),层叠后的进料料流被作为层倍增操作的初始料流送入层倍增部,进行分割-再层叠汇合的层倍增操作,层倍增后达到特定层数的料流被合适的挤出头挤出收集起来或者直接与其他组件共挤层合。经过供料头层叠后的料流一般视为一个重复单元,有时可以包含数个重复单元。例如当两个不同的非阻隔性聚合物组成 A、B 和一个阻隔性聚合物组成 C 分别被一台单螺杆挤出机塑化挤出并通过计量泵输送到一个具有三个流道的简单供料头,进而被汇合层叠成具有 A/C/B 的三层结构料流,该料流继续通过层倍增部被不断分割-再层叠汇合,最后料流为 $(A/C/B)_k$,其中 k 为初始料流被倍增的次数,即为 $2^{m_2} \times 3^{m_3} \times 4^{m_4} \times \dots \times n^{m_n}$ 倍,其中指数 $m_2, m_3, m_4, \dots, m_n$ 分别是在料流挤出方向上所采用的双重、三重、四重、 \dots, n 重层倍增器的数量;而当上述的三个进料组成被通过一个增层供料头汇合层叠成具有 A/C/B/A/C/B/A/C/B 的九层结构料流时,如果该结构中的具有相同聚合物组成的个体层在不同位置的厚度相当,则该料流可以视为一个九层的重复单元或者包含三个三层的重复单元。当包装材料中需要多于一个的层倍增挤出的复合阻隔层时,优选直接将多个复合阻隔层直接通过多歧道挤出头或者类似供料头的挤出头直接共挤出层合。

[0046] 研究结果已经表明,采用层倍增多层共挤出方法能有效地制备含有许多层的叠层材料。由层倍增共挤出的阻隔性包装材料在层的数量和个体层的厚度等方面比传统多层共挤更加灵活可调,层数量可以大大增加,层厚度可以大大减小。该多层共挤使得不同聚合物组成以三明治形式互相包夹,提高了多层材料的总体机械强度。通过该多层共挤,原本难加工的比较脆的材料特别是阻隔性材料,也能很好地与非脆性材料共挤出,当层数增加厚度减小时薄层材料的脆性可大大降低。多层材料显示出优异的抗撕裂能力,抗针孔性。当层数较多,层厚较小时,由于大大增加的层间界面作用力,使得在一般多层共挤中粘结性不良的各层也可以有相对提高的粘合力,从而可以省略粘结剂的使用,简化工艺也节省成本。层数的增加和层厚的减小也产生更加弯曲的小分子迁移通道,提高了阻隔性。同时由于层数的增加和层厚的减小,阻隔性材料被置于受限空间中,可以表现出有助于提高阻隔性的结晶性能、微观形态等。该多层共挤出,使得以更少的阻隔性材料达到更佳的阻隔性,因此具有更加优异的性能和价格优势。在本发明中通过选择一个层倍增共挤出的包含至少三个聚合物组成且其中仅有一个阻隔性组成的复合层中的三个聚合物组成以及复合层中重复单元的个体层数量,就可以制备丰富多样的仅包含两种聚合物组成的复合阻隔层。另外通过选择引入其他层倍增共挤出的包含至少三个聚合物组成且其中仅有一个阻隔性组成的复

合层以及其他阻隔性单层或者复合层,又可以进一步丰富复合阻隔层组件的结构、性能以及用途。一般情况下,阻隔性组件中包含一个仅包含三个聚合物组成且其中仅有一个阻隔性组成的层倍增共挤出的复合阻隔层,就可具有其他无铝箔的包装材料更加优异的综合性能。

[0047] 除了复合阻隔层组件外,其他含有多个(复合)层的组件中也可以含有以层倍增共挤出制备的复合层。在本发明中,整体叠层包装材料以及任何一个含有多个(复合)层的组件的制备可以通过直接共挤层合完成或者先分别制备各单层或者复合层再进行层合或者直接共挤部分多(复合)层再与其他的层分步层合。挤出过程中,聚合物组成的进料组成未必与所最终材料中个体层(或者单层)对应的聚合物组成相同,进料组成中可以包含聚合物组成中各成分的单体、前驱体、预聚物等,还可以包含各种合适的溶剂、稀释剂、分散剂等最终可以被除去的成分。包装材料制备领域的熟练技术人员,可以根据需要非常容易地进行合理的设计和选择。

[0048] 当基材层组件外表面不含有外层组件时,如图 2a 和 2b 所示,这些材料中的基材层组件一般为聚合物基基材,且优选可以进行印刷的聚合物基基材,油墨直接印刷在基材外表面。当基材层为纸质基材时,一般要求基材外表面施加聚合物外层(如图 2c 和 2d),用于保护纸质基材不受水分渗透和破坏,同时增加基材的耐磨性。在基材为纸质材料时,为了增加粘结性,可在处理工序中用电晕、火焰或者臭氧预处理来活化外层的内表面和/或基材的外表面。在这些含纸质基材组件的材料中印刷层可以在纸质基材外表面,也可以在外层组件的外表面或者内表面,优选在纸质基材的外表面。

[0049] 本发明的无铝箔阻隔性包装材料可以被加工成各种形状的包、袋、盒或者箱等容器,例如枕头状的包、六面体以及其他多面体型的盒、屋顶盒、带倾倒嘴的袋或者盒等等。该领域的熟练技术人员可以根据需要进行设计加工。将包装材料加工成包、袋或者盒等的过程中,需要对材料进行封合,其方法包括热封、喷焰密封、热气密封、超声波密封、高频密封等。该包装容器可以用于盛装流质产品例如鲜奶、奶制品、豆浆、饮料、果汁、酒、调味品和其他食品,以及农药、医疗药品、化学品、生物制剂、油墨等。还可以用于包装固体产品,例如奶酪、豆腐、巧克力等食品以及其他产品。在本发明的包装材料中,材料的结构可以通过组件的选择以及各组件特别是层倍增共挤出的复合阻隔层组件结构的选择和设计来进行选择和设计,因此具有非常多样的结构、性能和价格,可以满足广泛的包装要求。

[0050] 实施例 1

[0051] 在本实施例中,包装材料的整体结构为外层/基材层/阻隔层,其中外层为低密度聚乙烯,基材层为厚纸板,阻隔层为仅含三种聚合物组成且重复单元为五层的层倍增挤出的复合层。其中阻隔复合层中的非阻隔性聚合物组成 A 为低密度聚乙烯,非阻隔性聚合物组成 B 为马来酸酐改性低密度聚乙烯阻隔性聚合物组成 C 为改性的可熔融加工的聚乙烯醇。

[0052] 首先在约 325℃ 下将低密度聚乙烯流延涂布在厚纸板(纸张定量约为 400g/m²)的带有印刷层的外表面上,涂布厚度约为 20 微米。

[0053] 在涂布层叠有低密度聚乙烯的厚纸板的内表面上共挤出由层倍增法挤出的阻隔复合层。复合层的重复单元结构为 A/B/C/B/A,其中各单元层厚度相当。通过 8 个首尾串联的双重层倍增器,复合阻隔层的总层数为 1280 层,个体层厚度约为 20 纳米。

[0054] 由该包装材料可以形成六面体砖形盒或者屋顶盒。

[0055] 实施例 2

[0056] 在本实施例中,包装材料的整体结构为外层 / 基材层 / 阻隔层,其中外层为低密度聚乙烯 (LDPE),基材层为薄纸,阻隔层组件为包含三种聚合物组成且重复单元为四层的层倍增挤出的复合层。其中阻隔复合层中的非阻隔性聚合物组成 A 为乙烯丙烯酸共聚物 (EAA),非阻隔性聚合物组成 B 为 95wt% 低密度聚乙烯和 5wt% 马来酸酐改性低密度聚乙烯的共混物,阻隔性聚合物组成 C 为挤出级乙烯 - 乙烯醇共聚物 (EVOH) 和商品级别纳米粘土填充的尼龙 6。

[0057] 首先在约 325°C 下将低密度聚乙烯流延涂布在厚纸板 (纸张定量约为 150g/m²) 的带有印刷层的外表面上,涂布厚度约为 20 微米。

[0058] 在涂布层叠有低密度聚乙烯的薄纸的内表面上共挤出由层倍增法挤出的阻隔复合层。阻隔复合层的总厚度约为 50 微米。复合层的重复单元结构为 A/B/C/B,其中各单元层厚度相当,非阻隔层 A 靠近基材层。通过 7 个首尾串联的双重层倍增器,复合阻隔层的总层数为 512 层,阻隔性个体层厚度约为 100 纳米。

[0059] 由该包装材料可以形成枕头形包装袋等。

[0060] 实施例 3

[0061] 在本实施例中,包装材料的整体结构为外层 / 基材层 / 阻隔层 / 内层,其中外层为线性低密度聚乙烯 (LLDPE),基材层为厚纸板,阻隔层组件为包含三种聚合物组成且重复单元为三层的层倍增挤出的复合层,内层为纳米碳酸钙填充的 LLDPE。其中阻隔复合层中的非阻隔性组成 A 为乙烯 - 醋酸乙烯共聚物 (EVA),非阻隔性组成 B 为 95wt% 低密度聚乙烯和 5wt% 马来酸酐改性低密度聚乙烯的共混物,阻隔性聚合物组成 C 为挤出级聚乙烯醇共聚物 (PVA) 和 MXD6 尼龙的共混物。

[0062] 首先在约 350°C 下将线性低密度聚乙烯流延涂布在厚纸板 (纸张定量约为 320g/m²) 的带有印刷层的外表面上,涂布厚度约为 20 微米。

[0063] 层倍增共挤出的阻隔复合层的总厚度约为 25 微米,其中重复单元结构为 A/C/B,三个个体层厚度相当。通过 8 个首尾串联的双重层倍增器,复合阻隔层的总层数为 768 层,阻隔性个体层厚度约为 30 纳米。阻隔复合层和内层 (约 20 微米) 含 20wt% 纳米碳酸钙的 LLDPE 通过多歧道挤出头共挤出在外表面涂布层叠有 LLDPE 的厚纸板的内表面。

[0064] 由该包装材料可以形成六面体砖形盒或者屋顶盒等。

[0065] 实施例 4

[0066] 在本实施例中,包装材料的整体结构为基材层 / 阻隔层,其中基材层为碳酸钙填充聚丙烯,阻隔层组件为含四种聚合物组成且重复单元为四层的层倍增挤出的复合层。其中阻隔复合层中的非阻隔性聚合物组成 A 为酸酐改性聚丙烯,非阻隔性聚合物组成 B 为氧化聚乙烯,非阻隔性聚合物组成 C 为茂金属低密度聚乙烯 (mLDPE),阻隔性聚合物组成 D 为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

[0067] 基材层厚度约为 100 微米,含约 40wt% 沉淀碳酸钙。阻隔复合层的总厚度约为 40 微米。其中重复单元结构为 A/D/B/C,四个个体层厚度相当。通过 4 个首尾串联的四重层倍增器,复合阻隔层的总层数为 1024 层,个体层厚度约为 35 纳米。基材层和阻隔复合层通过多歧道挤出头共挤出一次成型成包装材料。

[0068] 由该包装材料可以形成六面体砖形盒或者屋顶盒等。

[0069] 实施例 5

[0070] 在本实施例中,包装材料的整体结构为外层/基材层/阻隔层/内层,其中外层为低密度聚乙烯(LDPE),基材层为厚纸板,阻隔层包含一个包含三种聚合物组成且重复单元仅为三层的层倍增挤出的复合层以及一个阻隔性单层,内层为低密度聚乙烯。

[0071] 首先在约 325°C 下将低密度聚乙烯流延涂布在厚纸板(纸张定量约为 400g/m²)的带有印刷层的外表面上,涂布厚度约为 20 微米。

[0072] 在涂布层叠有低密度聚乙烯的厚纸板内表面一次共挤出阻隔层组件和内层。层倍增共挤出的阻隔复合层中的非阻隔性组成 A 为乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA),非阻隔性组成 B 为 97wt% 聚丙烯和 3wt% 马来酸酐改性聚丙烯的混合物,阻隔性聚合物组成 C 为挤出级聚偏氯乙烯,其重复单元结构为 A/C/B。阻隔性单层的聚合物组成为那么蒙脱石填充的等规聚丙烯(iPP+Mt)。内层聚合物组成为茂金属低密度聚乙烯(mLDPE),厚度约为 10 微米。层倍增的阻隔复合层的总厚度约为 30 微米,通过 4 个四重层倍增器挤出,层数达到 768 层。内层厚度约为 20 微米。

[0073] 由该包装材料可以形成六面体砖形盒或者屋顶盒等。

[0074] 实施例 6

[0075] 在本实施例中,包装材料的整体结构为外层/基材层/中间层/粘结层/阻隔层,其中外层为线性低密度聚乙烯(LLDPE),基材层为厚纸板,中间层为流延聚丙烯(cPP)、粘结层为丙烯酸酯粘结剂,阻隔层组件为一个包含三种聚合物组成且重复单元有三层的层倍增挤出的复合层。

[0076] 在本实施例中,各组件采用分步制备法,再分别与基材层层合。首先通过 3 个四重层倍增器制备 192 层的阻隔复合层,其中非阻隔性聚合物组成 A 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),非阻隔性聚合物组成 B 为 10wt% 纳米沉淀碳酸钙填充茂金属低密度聚乙烯,阻隔性聚合物组成 C 为聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和尼龙 6(Nylon6)的混合物,重复单元结构为 A/C/B。阻隔复合层薄膜的厚度约 60 微米。然后在臭氧作用下将线性低密度聚乙烯薄膜层合到厚纸板外表面,接着在基材层内表面流延涂覆聚丙烯,然后在聚丙烯表面涂覆丙烯酸酯粘结剂并同时层合阻隔复合层薄膜。

[0077] 由该包装材料可以形成六面体砖形盒或者屋顶盒等。

[0078] 实施例 7

[0079] 在本实施例中,包装材料的整体结构为外层/基材层/阻隔层/粘结层/内层,其中外层为二氧化钛填充的茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE),基材层为回收聚丙烯,阻隔层组件包含两个层倍增挤出的阻隔复合层,其中一个包含三种聚合物组成且重复单元为五层,另外一个靠近内容物的复合层包含三种聚合物组成且重复单元为三层,粘结层为乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA),内层为炭黑填充的茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)。

[0080] 在本实施例中,各组件采用分级共挤出法。首先一次共挤出在涂布层叠有 LLDPE 的厚牛皮纸板的内表面上共挤出外层、基材层以及第一个由层倍增法挤出的阻隔复合层。第一复合层中的非阻隔性组成 A 为环氧官能化聚丙烯,非阻隔性聚合物组成 B 为聚醚型聚氨酯,阻隔性聚合物组成 C 为聚丙烯腈(PAN),重复单元结构为 A/C/B/C/A,五个个体层厚度相当。第一阻隔复合层(约 20 微米)通过 3 个四重层倍增器,达到 320 层。基材层的回收

聚丙烯中还添加发泡剂挤出发泡,发泡后的厚度约为 250 微米。在上述含第一复合层的叠层材料未完全冷却固化前,往其内表面上共挤出其他的组件,并利用辊压机压合。第二复合层中非阻隔性组成 D 为环氧官能化聚丙烯,非阻隔性组成 E 为马来酸酐改性的低密度聚乙烯,阻隔聚合物组成 F 为尼龙 6,重复单元结构为 D/F/E,三个个体层厚度相当。第二阻隔复合层(约 30 微米)通过 3 个四重层倍增器和 1 个双重层倍增器,达到 384 层。外层线性低密度聚乙烯中二氧化钛填充量为 6wt%,用于印刷和遮盖发泡聚丙烯的颜色。内层线性低密度聚乙烯中炭黑的填充量为 12wt%,用于遮光。

[0081] 由该包装材料可以形成六面体砖形盒或者屋顶盒等。

[0082] 以上所述,仅为本发明较佳实施例而已,故不能以此限定本发明实施的范围,即依本发明申请专利范围及说明书内容所作的等效变化与修饰,皆应仍属本发明专利涵盖的范围内。

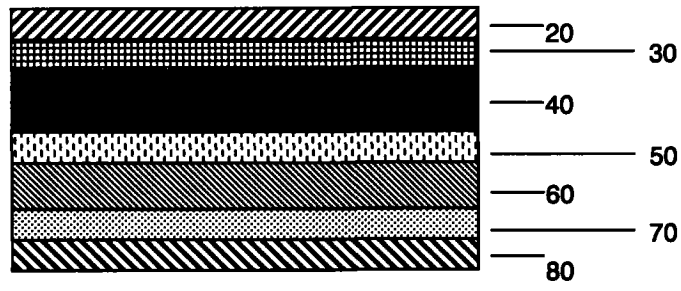


图 1



图 2a

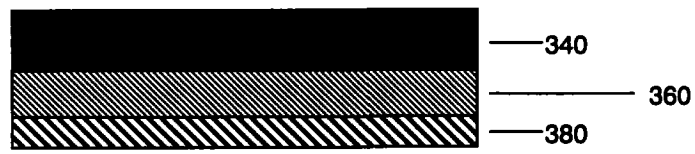


图 2b

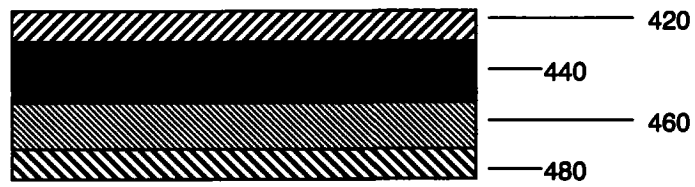


图 2c

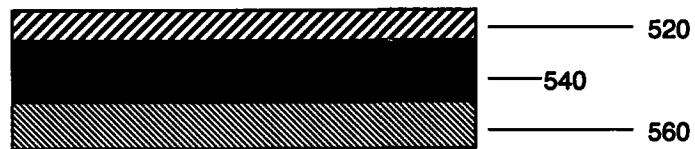


图 2d

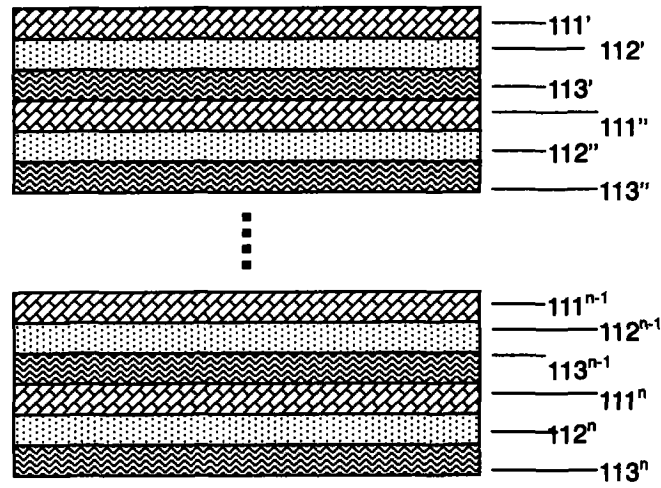


图 3

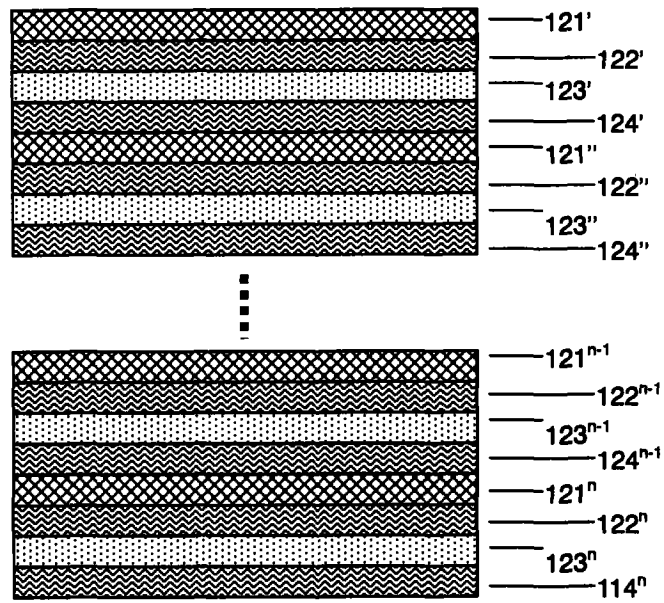


图 4

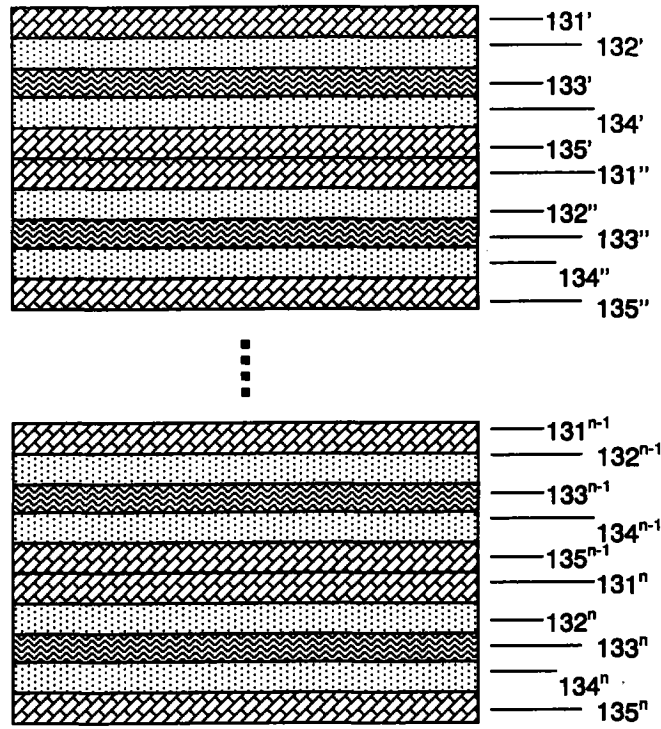


图 5a

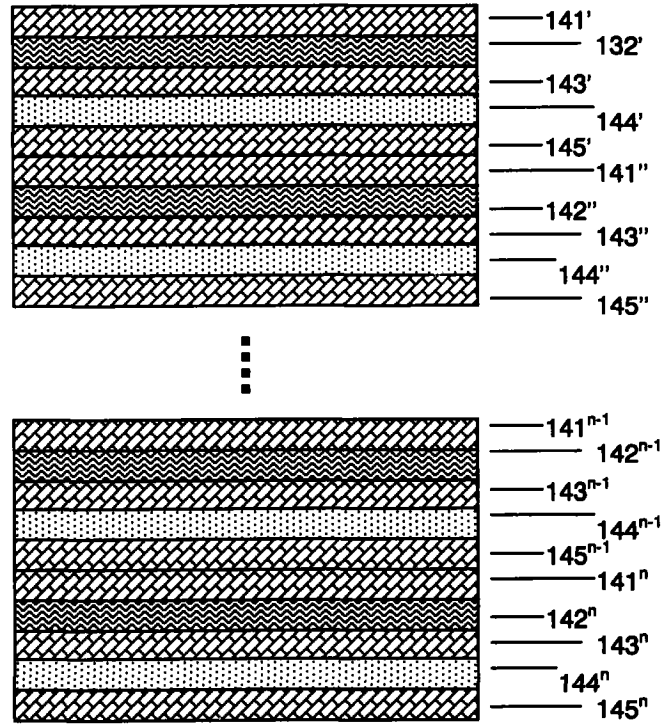


图 5b