

[19]中华人民共和国专利局



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91100892.6

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08J 5/18

// C08L 23:12 23:08

[45]授权公告日 1997年8月20日

[11] 授权公告号 CN 1035680C

[22]申请日 91.1.15 [24]颁证日 97.4.10

[21]申请号 91100892.6

[30]优先权

[32]90.1.15 [33]FR[31]9000384

[73]专利权人 阿托化学公司

地址 法国普托

[72]发明人 理查德·奥德里 皮埃尔·诺盖

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

[56]参考文献

CN1036586A

C08G81/02

审查员 李茂家

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含乙烯-乙烯醇共聚物膜的包装材料

[57]摘要

本发明涉及完全或部分由以乙烯-乙烯醇共聚物, 聚丙烯和相容剂为主要成分的掺混聚合物组成的阻挡薄膜。

这些薄膜具有优良的耐热水和过热水蒸汽的性能, 可以用于包装, 尤其用于包装食品。

## 权 利 要 求 书

---

1. 包装材料，其中包括薄膜，该薄膜由掺混聚合物构成，其掺混聚合物包括42.5%-99.5%(重量)至少一种乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)，0.4%-42.5%(重量)至少一种聚丙烯和0.1%-15%(重量)至少一种相容剂。

2. 根据权利要求1所述的包装材料，其中相容剂选自具有化学式AMXP的接枝共聚物，式中：

— AM代表丙烯与 $\alpha$ -链烯烃共聚所得到的主链共聚物，

— X选自柠康酸酐，延胡索酸，中康酸，3-烯丙基琥珀酸酐和马来酸酐，

— P代表由己内酰胺，11-氨基十一碳烷酸或十二碳内酰胺得到的聚酰胺低聚物。

3. 根据权利要求1或2所述的包装材料，其中在EVOH中乙烯的比例是3-75%(摩尔)。

4. 根据权利要求3所述的包装材料，其中在EVOH中乙烯的比例是10-50%(摩尔)。

# 说 明 书

---

## 含乙烯-乙烯醇共聚物膜的包装材料

本发明涉及薄膜领域。尤其涉及耐热水、耐过热水蒸汽的，供包装食品用的上述“阻挡”薄膜的领域。

为了保证储存食品，不仅需要保证防尘，而且还需要防潮，防诸如氧和二氧化碳之类的某些气体和防止气味。

为此，人们利用称之阻挡树脂的聚合树脂，这种树脂具有气体与水蒸汽可渗透的性质，也就是说这种树脂或多或少可渗透气体与水蒸气。

一般来讲，这些薄膜由一层至多层不透气的聚合物与不透水蒸汽的聚合物组成。

因此，当透氧很差时，则依靠对这种气体阻挡性质特别优良的这些化合物，例如乙烯-乙烯醇共聚物（EVOH），它在这一方面是公认的最佳材料。

如果想要充分防水蒸汽的话，那么使用由诸如聚丙烯之类的聚烯烃构成的阻挡层。

从一种商品包装形式到另一种商品包装形式，从食品到其它产品，需要不透气与不透水蒸汽。人们使用可能由一层到多层聚合物构成的薄膜，这种聚合物具有不同的透气与透水蒸汽的性质。

为了改善“新鲜”食品的质量，增加其储存期限，需要无菌包装食品。

为此目的有许多方法，例如可以列举出巴斯德灭菌法和消毒法。在这些方法中，包装—或已包装的食品—经热水（85℃～

100°C)作用或过热水蒸汽的作用,达几秒钟至许多小时。例如在消毒的情况下,其温度达到121°C,甚至达到135°C~140°C。那么需要由具有一层或多层阻挡薄膜构成的包装在力学上耐水与温度的共同作用,以及还要耐可达到 $3-4 \times 10^5$  Pa的压力。

人们已证明,尤其以EVOH为主要成分的某些薄膜,在消毒时或在热水作用下发生降解,这表现为该薄膜层起皱(fripage),甚至出现多层薄膜完全分层。

现在已发现,具有优良的耐热水,耐过热水蒸汽的薄膜,其特征在于,它完全或部分由掺混聚合物组成,这种掺混聚合物包括至少一种乙烯-乙烯醇(EVOH)共聚物,至少一种聚丙烯和至少一种相容剂。

本发明的薄膜的特征在于,掺混聚合物包含至少30%(重量)EVOH。这些薄膜中,下述薄膜是较好的,它包含下列成分的掺混聚合物的薄膜:

- 42.5%—99.5%(重量)EVOH,
- 42.5%—0.4%(重量)聚丙烯,
- 0.1%~15%(重量)相容剂。

掺混聚合物中EVOH成分是以EVOH为基体或分散相表征的。聚丙烯以或多或少球形颗粒状或圆柱棒状分散。

最好由一种称之为相容剂的以 $\alpha$ -单链烯烃为主要成分的已接枝共聚物保证相之间的粘接。这种相容剂已在1989年9月15日公开的欧洲专利申请号为0342066的申请中描述,该申请的内容作为参考列入本文中。

在作为参考文献所引用的上述欧洲专利申请中列出的相容剂,其

中最好是具有 A M X P 的相容剂：

——A M 代表一种由丙烯与  $\alpha$ -链烯烃共聚合所得到的主链共聚物 (copolymère tronc)，

——X 选自于由柠康酸酐、延胡索酸、中康酸、3-烯丙基琥珀酸酐和马来酸酐组成的组中，

——P 代表一种由己内酰胺、11-氨基十一烷酸或十二内酰胺衍生的聚酰胺的低聚物。

EVOH 是一种实际上由乙烯单元与乙烯醇单元组成的共聚物，可以含有少量的其它单体单元，尤其是乙烯酯单元。这些共聚物可由乙烯-乙烯酯共聚物部分或全部皂化或醇解而得到。在这些乙烯酯中，醋酸乙烯酯是较好的单体。皂化度或醇解度以摩尔计至少是 90%，最好是 94—99.5%。在 EVOH 中乙烯的比例（以摩尔计）是 3—75%，最好是 10—50%。

聚丙烯是一种实际上由丙烯单元组成的聚合物。它可以含有大量〔至多 40%（摩尔）〕一种其它单体单元，尤其可以含有乙烯和/或一种或多种碳原子为 4—6 的  $\alpha$  链烯烃。尤其可以使用均聚丙烯，或一种丙烯与 0.5—30%（摩尔）乙烯的嵌段共聚物，或一种丙烯与乙烯的无规线型共聚物，其乙烯为 0.1—30%（摩尔）。

在 EVOH，聚丙烯和相容剂的三种主要组分中，还可以加入少量其它稳定型化合物，抗静电剂、润滑剂和其它聚合化合物。

这些组分呈粉末状或颗粒状，制备掺混聚合物可以溶液或以熔融态实施，可使用单螺杆或同向或反向旋转的双螺杆挤压机型的转换器或圆柱混合机进行。

本发明的单层薄膜完全由掺混聚合物组成。其多层薄膜由至少一

层掺混聚合物组成，其他一层或其它多层由聚合物组成，这些聚合物选自特别由聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚酰胺（PA）、聚乙二醇对苯二甲酸酯（PET）、聚碳酸酯（PC）组成的组中。

对于某些聚合物，需要使用一种同挤压粘合剂（liant coextrusion），这种粘合剂保证层之间良好粘接。

在本发明的多层薄膜中，掺混聚合物层可以是外层或里层。

作为本发明多层薄膜实例，可以列举下列薄膜：

—PP / 掺混聚合物 / PP

—PP / 同挤压粘合剂 / 掺混聚合物。

—PP / 同挤压粘合剂 / 掺混聚合物 / 同挤压粘合剂 / PP。

—PA / 掺混聚合物。

本发明的薄膜可用平台挤压或温度为200—260℃的吹塑挤压而得到。

除缝口模头同挤压或环形模同挤压技术外，本发明的薄膜可以使用诸如挤压—涂胶与胶合—层压技术，这后一种技术如可以使一种薄膜与诸如铝之类的金属薄膜结合。

本发明的薄膜由具有优良的耐热水和过热水蒸汽的掺混聚合物制作。

因此，如过热水蒸汽的温度为100-140℃、压力为1-4×10<sup>5</sup> Pa下，单层或多层薄膜是透明的，并且具有实际上完整的表面状态，而由完全或部分EVOH构成的同样薄膜是不透明的，并且该薄膜有条痕，会变形或分层。

由完全或部分掺混聚合物构成的本发明薄膜可用于制作各种包装用品，特别可用于制造小袋、软包袋、篮、罐、……以包装食品。

本发明的薄膜还可以用于制造医学中诸如血液透析法或血浆除去法技术中所使用的膜。

下述的实施例说明本发明。

### —试验 1—5

a) 使用同向旋转的双螺杆挤压机以一定的组分比例对五种组成进行试验：

—EVOH：乙烯—醋酸乙烯酯共聚物水解到 99.3%，含 32%（摩尔）乙烯，其熔化指数（MI）是在 210°C 于 2.16 千克下测定为 3.2 克/10 分钟，

—PP：乙烯—丙烯无规线型共聚物，乙烯为 3%（重量），MI 为在 230°C 于 2.16 千克下测得 2 克/10 分钟，

—相容剂：如表 I 中所列的接枝共聚物，它们是根据欧洲专利申请 0 3 4 2 0 6 6 中实施例 1 制备的。其表中：

A 是由丙烯衍生的链节

M 是由乙烯衍生的链节

X 是由马来酸酐衍生的链节

P 是用电位法测定端胺官能团所测定分子量为 2700 的己内酰胺低聚物。

b) 然后用单螺杆挤压机于温度 210—230°C 下将这些组成挤压成厚度为 20 μm 的薄膜。

这些薄膜在致冷断裂后用扫描电子显微镜（MEB）观察（见表 I）

由于薄膜挤压取向，其分散相呈棒状，以挤压方向取向：在分散相溶解在二甲苯后，在断裂处测量其棒的大小。

以定性方式根据断裂情况评价相之间的粘接。

表 I

试验	掺混聚合物的组成 [ % (重量) ]			相容剂	薄膜厚度为 20 μm 的掺混聚合物扫描电子显微镜观测结果
	ЭVOH	PP			
对比试验 1	85	15	0		PP 在截面 ЭVOH 本体中, 以 0.7—5 μm 圆柱状分布, 相之间无任何粘接
对比试验 2	80.75	14.25	A 663M 136 X 0.65 : 4 乙烯为 29% (摩尔) ЭVOH : 1	5	PP 在截面 ЭVOH 本体中, 以 0.5—3 μm 圆柱状分布, 相之间有微弱的粘接
3	80.75	14.25	A 663M 136 X 2.91 P 0.87 : 5		PP 在截面 ЭVOH 本体中, 以 0.1—2 μm 圆柱状分布, 相之间强烈粘接
4	85.5	9.5	A 663M 136 X 2.91 P 0.87 : 5		PP 在截面 ЭVOH 本体中, 以 0.05—1.5 μm 圆柱状分布, 相之间强烈粘接
对比试验 5	9.5	85.5	A 663M 136 X 2.91 P 0.87 : 5		ЭVOH 在截面 PP 本体中以 0.1—2 μm 圆柱状分布, 相之间强烈粘接

## c) 单层薄膜的耐热水性能

### 1) 薄膜的组成

#### 一. 实施例 1 (对比)

单层薄膜的组成：100% 乙烯—乙烯醇共聚物，乙烯为 32%  
(MI：于 210°C 在 2.16 千克下测得 3.2 克/10 分钟)

#### 一 实施例 2

本发明的单层薄膜组成：100% 具有下列组成 (重量) 的掺混  
聚合物：

- 实施例 1 的 EVOH：80.75%
- PP：乙烯—丙烯无规线型共聚物，乙烯为 3% (MI：  
10—230°C/2.16 千克)：14.25%
- 相容剂 A663 M136 X2.91 P0.87：5%

#### 一 实施例 3 (对比)

单层薄膜的组成：100% 乙烯—乙烯醇共聚物，乙烯为 44%  
(摩尔) (MI：3.5—210/2.16 千克)。

#### 一 实施例 4

本发明的单层薄膜组成：100% 具有下列组成 (重量) 的掺混  
聚合物：

- 实施例 3 的 EVOH：80.75%
- 实施例 2 的聚丙烯：14.25%
- 实施例 2 的相容剂：5%

#### 一 实施例 5

具有实施例 2 薄膜组成的薄膜，但用吹塑挤压法制得。

## 2. 热水稳定性试验条件

将薄膜绷紧在正片框架里，然后浸没在恒温的蒸馏水浴中达30分钟，并用磁棒轻轻搅拌。

一 结果评价

试验完毕，根据下面的随意分类评价其薄膜的外观与透明情况：

外观：A：无变化      透明  
           B：有条痕      从1：无变化  
           C：起皱          到  
           D：有洞            4：不透明

于是，外观无变化与不透明的薄膜分为A4。

表II记录这些结果

表 II

水温( $1 \times 10^5$ Pa 压力下)	80 °C	90 °C	95 °C
实施例			
1 (对比)	A 1	D 4	D 4
2	A 1	B 3	C 3
3 (对比)	A 1	A 1	D 4
4	A 1	A 2	B 2
5	A 1	A 1	A 2

表 II

本发明的单层薄膜(实施例2、4和5)在热水中的稳定性，比以EVOH为主要成分的单层薄膜(实施例1和3)的稳定性要好。以EVOH为主要成分，含乙烯32%(摩尔)的掺混聚合物得到较好的结果(实施例5)。

a) 耐过热水蒸汽(消毒)

## 1) 薄膜的组成

### —实施例 6 (对比)

单层薄膜的组成：同上述实施例 1。

### —实施例 7

单层薄膜的组成：同上述实施例 2。

## 2) 过热水蒸汽稳定性试验的条件

温度等于或超过  $100^{\circ}\text{C}$  进行的试验于压力釜中实施。

其薄膜绷紧在不生锈金属框架 ( $5 \times 5 \text{ cm}$ ) 里，放置在压力釜中于试验条件下达 30 分钟，其试验条件可以是饱和水蒸汽或过热水中。

在用过热水进行的试验情况下，其水在压力釜附属的储水池中预热，然后用为此目的配置的设备快速通入压力釜中。

用过热水蒸汽进行这些试验情况下的压力达到  $1 - 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

### —结果的评价

利用上述的任意分类评价热水中稳定性试验。

## 结果

### —过热水蒸汽的温度： $120^{\circ}\text{C}$

—实施例 6 (对比) D 4

—实施例 7 B 1

## ○) 三层薄膜耐过热水蒸汽

### 1, 薄膜的组成

用吹塑同挤压法制得三层薄膜，它的组分与厚度汇集于表 III。

层的组成	实施例	
	8	9
第1层：共聚物 X	40 μm	40 μm
第2层：实施例3的EVOH	10 μm	
第2层：实施例2的掺混聚合物		10 μm
第3层：共聚物 X	40 μm	40 μm

表 III

在该表中，共聚物 X 指定为同挤压粘合剂（接枝马来酸酐的丙烯—乙烯共聚物）。

这些试验是用三层吹塑同挤压材料实施的。

## 2. 同挤压的条件

—挤压机 1（共聚物 X）

温度：210°C—230°C

螺杆速度：132 转/分

—挤压机 2（共聚物 X）

温度：210°C—230°C

螺杆速度：122 转/分

—挤压机 3（掺混聚合物或 EVOH）

温度：210°C—230°C

—挤压模

直径：150 mm

充气率：8.12

温度：220°C

—拔丝速度：8.83 m/min

其结果汇集于表 IV。

实施例	过热水蒸汽的温度	
	120 °C	133 °C
8	A 4	A 4
9	A 2	A 3

表 IV

f) 五层薄膜耐过热水蒸汽

1. 薄膜的组成

用平台挤压获得五层薄膜，其组成和厚度汇集于表 V。

层的组成	实施例		
	10	11	12
第一层：PP	75 μm	50 μm	50 μm
第二层：同挤压的粘合剂	20 μm	10 μm	10 μm
第三层：实施例 2 的掺混聚合物	20 μm	10 μm	
第三层：乙烯为 3.8% (摩尔) 的 EVOH			10 μm
第四层：同挤压的粘合剂	20 μm	10 μm	10 μm
第五层：PP	75 μm	50 μm	50 μm

表 V

2) 一同挤压的条件

这些实验用五层同挤压材料进行。

—挤压机 (PP)

温度：200 °C—245 °C

—挤压机 (同挤压粘接剂)

温度：220°C—245°C

—挤压机 (EVOH 或 掺混聚合物)

温度：215°C—245°C

—挤压机模

• 间隙：0.7 mm, 宽 2 m

• 温度：250°C

其结果汇集于表 VI。

过热水蒸汽的温度	130°C
实施例	
10	A1
11	A1
12	C4

— 表 VI