

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 27/34 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00806670.1

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315643C

[22] 申请日 2000.3.30 [21] 申请号 00806670.1

[30] 优先权

[32] 1999. 4. 2 [33] JP [31] 96209/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/002009 2000.3.30

[87] 国际公布 WO2000/059724 日 2000.10.12

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.23

[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 飞田寿德 安齐满

[56] 参考文献

US5185189 1993.2.9

JP6-227573 1994.8.16

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 杨宏军

权利要求书 1 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

多层包装薄膜

[57] 摘要

多层包装薄膜，由二层聚酰胺层和在其间配置的粘合性聚烯烃层至少三层构成，其中至少一层聚酰胺层由聚酰胺均聚物组成，由聚酰胺均聚物组成的一层聚酰胺层与其他的聚酰胺层相比融点高且厚度薄，其中粘合性聚烯烃层与至少一层聚酰胺层直接接触且由酸改性的 α -烯烃类树脂组成。得到的多层包装薄膜的拉伸性、热收缩性、抽褶加工性等优良，可以利用吹气法稳定地制膜，可改善现有技术中难以同时满足的高温耐蠕变性，且成形加工时的热稳定性优良，特别适合作为火腿、香肠等食品的包装材料。

1. 多层包装薄膜, 其特征在于具有由聚酰胺均聚物层、粘合性聚烯烃层、聚烯烃层、粘合性聚烯烃层和聚酰胺共聚物层以此顺序层合并并且共拉伸的实际上 5 层的层合结构, 聚酰胺均聚物层与聚酰胺共聚物层相比熔点高且厚度薄, 粘合性聚烯烃层由酸改性的 α -烯烃类树脂组成, 可以进行抽褶加工。

2. 权利要求 1 记载的多层包装薄膜, 其中粘合性聚烯烃层由熔点 110℃ 以上、密度 0.935g/cm³ 以下、维卡软化点 100℃ 以下的酸改性乙烯- α 烯烃类树脂组成。

3. 权利要求 1 或 2 记载的多层包装薄膜, 具有热收缩性。

多层包装薄膜

技术领域

本发明涉及包装香肠、火腿等食品的多层包装薄膜。具体而言，涉及一种在拉伸过程中和拉伸后层间牢固粘合的、具有耐热性的、且成形加工时的热稳定性优良的聚酰胺-烯烃复合多层包装薄膜。

背景技术

香肠、火腿等食品一般是充填在包装中后进行加热处理，向市场供应。在该制造工序中，包装（薄膜）应当满足的特性有以下几点。

也就是说，在包装中充填内容物后，加热处理过程中，由于内容物的膨胀等产生的压力使包装破裂，必须从圆筒形状发生很大的变形。即要求高温耐蠕变性。如果缺乏高温耐蠕变性，将充填了内容物的包装在蒸汽槽等加热装置中进行加热处理（所说的 hangboil）时，因为内容物的自重增加，所以包装的尺寸容易发生多余的变形，商品外观显著降低。

为防止市场流通期间内容物的水分损失，所以要求包装由防湿性好，水蒸气透过性小，即水蒸气隔绝性优良的多层薄膜构成。内容物的水分损失会导致制品重量损失或重量不足，造成经济上的损失。以聚酰胺树脂为主体的包装的水蒸气隔绝性较差，迫切希望改善。

作为包装还必须能够满足抽褶加工（shirring）等二次加工性、充填性容易的要求。通常糊状的香肠使用抽褶加工的包装充填。抽褶加工是指在长度方向上将一定长度（一般为 20-50 米）的包装折叠成蛇腹状的工序。抽褶加工的包装的长度越长，每次的香肠充填量就越多，所以效率高。反之，折叠成蛇腹状的包装的长度越短，抽褶加工的适应性就越好。在包装中充填具有充分可挠性的内容物时，优选不产生针孔。

包装与内容物的界面上要求难以从内容物中流出肉汁（drip）等凝胶状的物质。因此要求包装与内容物之间紧密密合（肉密合）。

充填香肠、火腿的包装由于起皱而产生很多褶，给消费者以商品很

旧的印象，商品外观不好。因此要求包装在充填后的热处理时能保持美丽的外观，具有热收缩性。

为防止流通期间内内容物的腐败，优选包装具有气阻性。

作为香肠、火腿等食品的包装的树脂材料，使用耐热性、肉密合性优良的聚酰胺树脂。经常使用聚酰胺共聚物，由其加工成形的包装在拉伸性、热收缩性、抽褶加工、肉密合性等方面都很优良，但高温耐蠕变性差，例如充填了上述食品等内容物的纵长的圆筒状包装制品在加热处理过程中，下部的周长与上部周长相比不自然地增大（下部充气），有损产品的价值。因此要在维持拉伸性、热收缩性等优良特性的同时改良高温耐蠕变性，还希望减少市场流通期间中的制品的重量损失，即降低水蒸气透过性。

为改善这些特性，考虑在聚酰胺树脂层上积层聚烯烃树脂。但是聚酰胺树脂和聚烯烃树脂的拉伸条件不同。例如为赋予高温耐蠕变性等的强度或热收缩率而优选进行拉伸处理，但此时聚酰胺层和聚烯烃层的层间粘合力变弱，产生层间剥离，难以有效地增大拉伸倍率。

本发明的目的在于提供一种聚酰胺-烯烃类多层包装薄膜，在维持耐热性、肉密合性、拉伸性、热收缩性、抽褶加工性等现有的多层包装薄膜的特性的前提下，改善其存在的问题-高温耐蠕变性，而且成形加工时的热稳定性优良。

发明的公开

本发明的多层包装薄膜是为达到上述目的而开发的，具体而言，由二层聚酰胺层和在其间配置的粘合性聚烯烃层至少三层构成，其中至少一层聚酰胺层由聚酰胺均聚物组成，由聚酰胺均聚物组成的一层聚酰胺层与另一层聚酰胺层相比熔点高且厚度薄，其中粘合性聚烯烃层与至少一层聚酰胺层直接接触且由酸改性的 α -烯烃类树脂组成。

本发明的多层包装薄膜中，由于使用了结晶性较高、耐热性良好的聚酰胺均聚物的薄层，所以保证了整体的高温耐蠕变性，以更大的厚度，通过熔点低的另一层聚酰胺层-优选由聚酰胺共聚物组成的层，可以形成吹气拉伸的薄膜，通过在二层聚酰胺层间与特别薄的聚酰胺均聚物层

邻接地配置粘合性聚烯烃层，可以解决薄聚酰胺层均聚物层在拉伸成形中发生的龟裂、剥离等问题，可以提供适合火腿和香肠等食品包装的多层包装薄膜。

根据本发明的多层包装薄膜的优选方案，在二层聚酰胺层之间插入由聚烯烃树脂和气阻性树脂中选择的热塑性树脂组成的中间层，由此改善水蒸气阻隔性和/或气阻性。

实施发明的最佳方案

本发明的多层包装薄膜基本上由 2 层聚酰胺层和在其间配置的粘合性聚烯烃层至少 3 层层合而成的多层膜构成，在 2 层聚酰胺层中，至少一层聚酰胺层由聚酰胺均聚物组成。

构成上述至少一层聚酰胺层（以下有时称为第一聚酰胺层）的聚酰胺均聚物，是指由一种酸单元和一种胺单元组成的具有缩聚物形态的聚酰胺，可以使用 ω 内酰胺的开环聚合或 ω 氨基酸的同种分子间缩聚而成的尼龙 1 型（如尼龙 6（有时简称为 Ny6）、尼龙 11、尼龙 12 等），一种二胺和一种二羧酸的缩聚物 - 尼龙 m (n+2) 型（例如尼龙 66（有时简称为 Ny66）、尼龙 610、尼龙 612、尼龙 69 等）。其中优选使用尼龙 6、尼龙 12。除脂肪族聚酰胺均聚物之外，可以使用尼龙 MXD6（聚间二甲苯己二酰胺）、尼龙 6I（聚六亚甲基间苯二甲酰胺）、尼龙 6T（聚六亚甲基邻苯二甲酰胺）等芳香族甲酰胺均聚物，这些芳香族聚酰胺均聚物一般与上述聚酰胺均聚物混合使用。

构成第 1 聚酰胺层的聚酰胺均聚物，单独使用上述聚酰胺均聚物或 2 中以上混合使用，融点在 160 - 260℃，优选在 170 - 230℃ 的范围内，以确保本发明的多层包装薄膜要求的高温耐蠕变性。通过将熔点（DSC 吸热曲线中的主峰的峰值温度）维持在该范围内，可以混合最多 30 重量% 的下述的聚酰胺共聚物或其他热塑性树脂。

由这种聚酰胺均聚物组成的第 1 聚酰胺层的厚度，由制品多层包装薄膜要求的高温耐蠕变性和抽褶加工性以及拉伸性之间的平衡来决定，一般为 2 - 10 微米，优选 2 - 7 微米。如果该厚度超过 10 微米，则制品多层包装薄膜的整体厚度太厚，有损拉伸性和抽褶加工性，如不足 2 微

米，则拉伸成形时第1聚酰胺层易发生龟裂(split)。

形成本发明的多层包装薄膜的2层聚酰胺层之中，另一层聚酰胺层（以下称为第2聚酰胺层）与构成第1聚酰胺层的物质同样，由聚酰胺均聚物或聚酰胺共聚物组成，熔点优选为120-220℃，更优选130-200℃，比构成第1聚酰胺层的聚酰胺均聚物低20-100℃。这是为了维持制品整体的高温耐蠕变性和通过与第1聚酰胺层的组合而赋予必要的拉伸成形性。

只要满足上述熔点关系，第2聚酰胺层可以是与构成第1聚酰胺层同样的聚酰胺均聚物，但更优选使用拉伸成形性更好聚酰胺共聚物。所说的聚酰胺共聚物，是指构成的(一)胺单元和(二)羧酸单元的至少一方是二种以上的聚酰胺，优选的有尼龙6-66(Ny-6-66)、尼龙6-12、尼龙6-69、尼龙6-610、尼龙66-610等。其中优选尼龙6-66、尼龙6-12。除这些脂肪族聚酰胺共聚物之外，还可以使用尼龙6-6I、尼龙66-610-MXD6、尼龙6-12-MXD6、尼龙6I-6T(邻苯二甲酸、对苯二甲酸和六亚甲基二胺的共聚物-聚六亚甲基邻苯二甲酰胺/对苯二甲酰胺)等芳香族聚酰胺共聚物。这些芳香族聚酰胺共聚物一般与上述的脂肪族聚酰胺共聚物混合使用。

构成第2聚酰胺层的聚酰胺共聚物，单独使用上述聚酰胺共聚物或或2种以上混合使用，以便满足上述熔点关系。有限与此，例如以最高30重量%的用量混合上述的聚酰胺均聚物或其他的热塑性树脂。

由这类聚酰胺共聚物组成的第2聚酰胺层的厚度，取决于以下因素：通过与第1聚酰胺层之间的平衡达到制品多层包装薄膜所要求的抽褶加工性和拉伸性，与高温耐蠕变性之间的平衡，多层包装薄膜的整体厚度或机械强度。通常为15-40微米，优选在15-30微米的范围内。比第1聚酰胺层相比厚5-20微米可以确保必要的多层包装薄膜的拉伸性。

上述二层聚酰胺层，在本发明的多层包装薄膜中优选分别作为表面层，特别优选将第1聚酰胺层作为内侧表面层，将第2聚酰胺层作为外侧表面层。由聚酰胺均聚物组成的第1聚酰胺层作为内侧表面层可以确保与火腿等内容物的良好肉密合性，将更厚的拉伸性良好的第2聚酰胺

层作为外侧表面层，在通过充气等进行拉伸加工之前可以有效地从包装（或型坯（parison））的外侧进行加热。

为了容易地在圆筒状的多层包装薄膜中充填内容物，希望多层包装薄膜的开口性好。因此，对于构成多层包装薄膜的内侧表面层的聚酰胺树脂（优选聚酰胺均聚物），预先准备在低密度聚乙烯（LDPE）、乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）等树脂中添加了碳酸钙等碱的浓度很高的母炼胶（masterbatch），再将其少量添加至需要的聚酰胺树脂中。

按照本发明，与至少一层聚酰胺层邻接设置粘合性聚烯烃层。该粘合性聚烯烃层要能够改善上述高温耐蠕变性，所以优选与自身缺乏拉伸性的聚酰胺均聚物组成的第1聚酰胺层邻接设置，在该粘合性聚烯烃层与第1聚酰胺层之间，也可存在与第1聚酰胺层的密合性好的其他聚酰胺层（例如后述的层合构成例（3）中所述）。该粘合性聚烯烃层，通过拉伸中和拉伸后与第1聚酰胺层比较牢固地粘合，可以有效防止成形加工中薄的第1聚酰胺层的龟裂，使成形加工时的热稳定性良好。具体而言，聚烯烃树脂特别优选以下的改性聚烯烃：以乙烯- α 烯烃共聚物作为原料聚合物，利用比较少量（10重量%以下）的从马来酸、富马酸等不饱和酸或它们的酸酐和酯中选择的酸改性剂得到的改性物，优选接枝改性物-酸改性聚烯烃。这些酸改性聚烯烃为主体，含有超过50重量%，可以使用与其他的热塑性树脂（如非改性聚烯烃、离子键聚合物）的混合物。优选的原料聚合物-乙烯- α 烯烃共聚物（特别是 α 烯烃含量为30重量%的乙烯与碳原子数3-8的 α 烯烃的共聚物），例如有超低密度聚乙烯（ULDPE）、直链低密度聚乙烯（LLDPE）、使用单位点（single site）催化剂聚合的均质乙烯- α 烯烃共聚物。这些酸改性聚烯烃中的酸改性度或其他热塑性树脂的混入比例，由得到的粘合性聚烯烃层与第1聚酰胺层的粘合力、与耐热性的关系等而决定，具体而言，与第1聚酰胺层层合时，要能赋予100g/15mm以上优选200g/15mm以上的层间粘合力。

构成粘合性聚烯烃层的酸改性聚烯烃（或以其为主体（含有超过50重量%）的与其他热塑性树脂的组合物）的更优选的特性，从食品制造工序中的耐热性的观点考虑，熔点为110℃以上（或密度为约0.850g/cm³

以上), 从与第 1 聚酰胺层的共拉伸性的观点考虑, 密度为 $0.935\text{g}/\text{cm}^3$ 以下, 从与第 1 聚酰胺层的粘合性考虑, 维卡软化点为 100°C 以下。

粘合性聚烯烃层的厚度一般为 0.5-25 微米, 特别优选在 0.5-5 微米的范围内。

本发明的多层包装薄膜包括上述的第 1 聚酰胺层、第 2 聚酰胺层和与第 1 聚酰胺层邻接的粘合性聚烯烃层作为必要构成层, 考虑到作为火腿、香肠等食品包装材料使用时, 以改善水蒸气阻隔性(防止从内容物中逸失水分而导致的减重)、气阻性(特别是氧气隔绝性和防止内容物的劣化)和强度或耐热性为目的, 在 2 层聚酰胺层之间, 第 2 聚酰胺层和粘合性聚烯烃层之间设置一层以上的中间层。

例如作为耐水蒸汽透过性树脂, 可以使用聚烯烃, 具体例如有使用单位点催化剂(以下称为 SSC)聚合的均质聚烯烃, 例如直链状中密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯(简称为 SSC-LLDPE)、直链状超低密度聚乙烯(简称为 SSC-VLDPE, 也称为 Plastomer)、现有的乙烯- α 烯烃共聚物(LLDPE、VLDPE 等)。SSC 类聚烯烃中, 代表性的有 Dow Chemical Company 销售的阿菲尼和埃利特(商品名)。使用芳环烯金属衍生物催化剂得到的聚乙烯类树脂, 例如有 Exxon 公司的 EXACT。密度优选低于 $0.920\text{g}/\text{cm}^3$, 密度 $0.915\text{g}/\text{cm}^3$ 以下的单位点催化剂类聚乙烯, 拉伸性好, 因此可以得到热收缩率大的多层薄膜。这些聚烯烃层的厚度为 5-40 微米, 特别优选 10-30 微米的范围。

作为气阻性树脂, 可以举出乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物的皂化物(EVOH); 含有尼龙 MXD6 等芳香族二胺的芳香族聚酰胺; 含有尼龙 6I-6T 等芳香族羧酸的芳香族聚酰胺等。气阻性树脂的厚度优选为 1-20 微米, 更优选为 2-10 微米。如低于 1 微米, 则气阻性差, 如高于 20 微米, 则多层包装薄膜的成形加工变难。

要求强度和耐热性的场合, 可以使用从聚丙烯类树脂、聚酯类树脂等热塑性树脂中选择的物质。作为聚酯类树脂, 可以使用脂肪族聚酯类树脂、芳香族聚酯类树脂中任一, 优选含有芳香族二羧酸成分的芳香族聚酯类树脂, 特别优选使用二羧酸成分-对苯二甲酸和碳原子数 8 以

下的二醇形成的聚酯，如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等，优选使用对苯二甲酸的一部分如最多 12 摩尔 % 用其他的二羧酸如邻苯二甲酸替代的共聚聚酯树脂。聚酯树脂优选使用具有 0.6-0.8 左右固有粘度的物质。这些中间层的厚度优选在 2-15 微米的范围内。

这些中间层与第 2 聚酰胺层之间，或使用多层中间层の場合，其间可树脂必要的粘合层。该粘合层除优选由构成上述粘合性聚烯烃层的酸改性聚烯烃组成外，还可以由选自下列的惯用粘合性热塑性树脂构成：乙烯-醋酸乙烯基酯共聚物（EVA）、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸-不饱和脂肪族羧酸酯共聚物、离子键聚合物树脂、乙烯-丙烯酸共聚物（EAA）、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物（EEA）、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物等。粘合层的厚度一般优选在 0.5-30 微米的范围内。

为得到着色的多层包装薄膜，例如在中间层的聚烯烃树脂中添加颜料。该场合下，预先准备在 LDPE 或 EAA 等树脂中分散高浓度颜料的母炼胶，再将其混合添加在需要的聚烯烃树脂中。着色的包装薄膜易引起消费者的购买欲望，还可以抑制因光导致的内容物的变质和劣化，在提高包装制品的商品价值上很重要。颜料分散在聚酰胺均聚物或聚酰胺共聚物的聚酰胺树脂、EVOH 或尼龙 MXD6 的气阻性树脂中时，有时拉伸性和气阻性降低，分散在粘合性聚烯烃的树脂中时，有时使粘合力降低。在要求高度的气阻性或水蒸气隔绝性时，在构成多层包装薄膜的 2 层聚酰胺层之间，优选配置具有这些特性的各层。例如，加入 EVOH 或尼龙 MXD6 等气阻性树脂层和聚烯烃树脂层，形成含有必须的聚酰胺均聚物层、聚酰胺共聚物层、粘合性聚烯烃层的至少 5 层的构成，特别优选在该聚烯烃树脂层中分散颜料。如果将气阻性树脂层与聚酰胺共聚物层直接接触地配置成多层薄膜，则在成形加工特别是拉伸加工方面很理想。

包括任意中间层和粘合层的本发明多层薄膜（1 张）的厚度优选为 10-120 微米，更优选 25-60 微米。如厚度变薄，在食品充填时、加热处理中、制品运送中强度会有危险。如厚度变厚，充填作业时的处理性或抽褶加工性变差。包装薄膜的折幅（折叠状态下的宽度）通常为 30-350

毫米（周长为 60-700 毫米）。如折幅小，内容物的含量减少，与高温耐蠕变性等机械强度有关的各层厚度可以减少。本发明的多层薄膜应显示的高温耐蠕变性，例如在约 70-80℃ 下加热处理时，以至少为 0.2-0.3kg/mm² 的拉伸应力，优选长度变形为 15% 以下，更优选低于 10%。

含有本发明的多层包装薄膜的任意中间层的优选层合构成例，按从外层到内层的顺序记载，举例如下。

(1) 聚酰胺共聚物层/粘合性聚烯烃层/聚烯烃树脂层/粘合性聚烯烃层/聚酰胺均聚物层

(2) 聚酰胺共聚物层/气阻性树脂层/粘合性聚烯烃层/聚烯烃树脂层/粘合性聚烯烃层/聚酰胺均聚物层

(3) 聚酰胺共聚物层/粘合性聚烯烃层/聚烯烃树脂层/粘合性聚烯烃层/聚酰胺共聚物层/聚酰胺均聚物层

本发明的多层包装薄膜，使用多种挤出机制备，首先共挤出拉伸前的管状体薄片（称为型坯），然后利用充气法等公知的方法进行双向拉伸制膜。拉伸倍率纵横都优选 2-4 倍左右。通过在共挤出的管状体的外面适用水，将管状体冷却至各层的熔点以下，将冷却的管状体移送至取向区域，在此处再加热至可拉伸的温度，然后沿着管状体的内部边通入空气边进行冷却（在通过为封锁空气流的第 1 和第 2 手段之间通过时），由此使管状体在收容的空氣的周围沿圆周方向拉伸，同时在垂直方向上拉伸，生成双向拉伸管状薄膜，再将其在温度 80-90℃、松弛率 5-10% 的条件下进行退火处理，制造管状的双向拉伸多层薄膜。

在拉伸前或后，也可以利用公知的方法进行放射线照射。进行放射线照射的与未照射的相比，在拉伸性、耐热性、机械强度等方面都有所改善。放射线照射可产生适度的交联效果，可以使拉伸制膜性和耐热性更优良。从照射前后的交联效果考虑，优选电子射线和γ射线，其中电子射线在制造成形物时的处理性和处理能力的提高方面很适合。

在得到外观美丽的包装制品方面，本发明的多层包装薄膜优选具有热收缩性。例如在 80℃ 的热水中浸渍 10 秒钟时，优选在纵横方向上各显示 10-20% 左右的收缩性。优选的热收缩性的赋予或实质上热收缩性的

除去，可以通过控制双向拉伸倍率、其后的退火处理中的松弛率和交联程度等容易地实现。

实施例

以下用实施例和比较例更具体地说明本发明。

在实施例和比较例中用于形成多层包装薄膜的树脂如下所列。Mod-PO₁-mod-PO₇ 都是粘合性树脂（主要是将不同的原料聚合物用马来酸接枝改性的物质），mod-PO₁-mod-PO₅ 相当于本发明中使用的酸改性聚烯烃，mod-PO₁-mod-PO₃ 是具有特别优选物性的物质。树脂的物性由以下方法测定。

（1）树脂融点

用 Parkin-Elmer 公司制的 DSC7，将测定试样约 10 毫克以 20℃/分钟升温，测定吸热曲线中的峰值温度作为融点。在有多个峰的情况下，以主峰的温度作为树脂融点。

（2）维卡软化点

按照 JIS K7206 进行测定。用液体加热法进行加热，用 A 法进行加重（10±0.2N），升温速度为 50±5℃/h。

（3）熔流率

按照 JIS K7210 测定。

<树脂>

Ny6₁: AMILAN CM1021XF(东丽制) (融点: 225℃)

Ny6₂: NOVAMID 1020A(三菱工程塑料制) (融点: 224℃)

VLDPE: MORETEC V0398CN(出光石油化学制) (融点: 121℃, 密度: 0.907g/cm³, MFR: 3.3g/10min)

EAA: NOVOLAC A210K(日本 Polychem 制) (丙烯酸含量: 7 重量%)

Ny6-66: AMILAN CM6041XF(东丽制) (融点: 195℃)

Ny66-610-MXD6: BM-18(EMS 制) (融点: 181℃)

EVOH: EVALEP-G156B(库拉来制) (融点: 160℃)

Mod-PO₁: ADOMAR NF587(三井化学制)

原料聚合物 LLDPE

熔点 118℃

密度 0.907g/cm³

维卡软化点 63℃

MFR (190℃) 2.3g/10min

Mod-PO₂: MODIC F-504(三菱化学制)

原料聚合物 VLDPE

熔点 120℃

密度 0.92g/cm³

维卡软化点 56℃

MFR (190℃) 3.5g/10min

Mod-PO₃: ADOMAR SF730(三井化学制)

原料聚合物 VLDPE

熔点 119℃

密度 0.90g/cm³

维卡软化点 54℃

MFR (190℃) 2.7g/10min

Mod-PO₄: MODIC XM-110K(三菱油化制)

原料聚合物 VLDPE

熔点 121℃

密度 0.92g/cm³

维卡软化点 109℃

MFR (190℃) 3.5g/10min

Mod-PO₅: MODIC XM-400H(三菱油化制)

原料聚合物 VLDPE

熔点 121℃

密度 0.92g/cm³

维卡软化点 103℃

MFR (190℃) 1.6g/10min

Mod-PO₆: ADOMAR VF500(三井化学制)

原料聚合物 EVA

熔点 90℃

密度 0.93g/cm³

维卡软化点 74℃

MFR (190℃) 2.0g/10min

Mod-PO₇: NACES GB-201(日本尤尼卡制)

原料聚合物 EEA

熔点 93℃

密度 0.934g/cm³

维卡软化点 58℃

MFR (190℃) 5.0g/10min

后述的实施例 13 中使用的 mix-Ny1 和 mix-Ny2, 是分别以 Ny6-66 和 Ny61 为主成份按下述配比得到的聚酰胺共聚物组合物和聚酰胺均聚物组合物。

mix-Ny₁: Ny6-66 90 重量% + Ny66-610-MXD6 5 重量% + EAA 5 重量%

mix-Ny₂: Ny6₁ 90 重量% + Ny66-610-MXD6 5 重量% + 润滑剂 masterbatch* 5 重量%

润滑剂母炼胶*: PEM-7Y1442(住化 Collor 制)

EAA: 94 重量% + CaCO₃ 6 重量%

实施例 1

从上述树脂中选择尼龙 6-66(Ny6-66, 聚酰胺共聚物)、mod-PO₁(粘合性树脂)、VLDPE(聚烯烃)和尼龙 6(Ny6, 聚酰胺均聚物), 分别用挤出机挤出, 将熔融的各树脂导入共挤出的环状模中, 按从外层至内层的顺序在模内熔融层合为尼龙 6-66/粘合性树脂/VLDPE/粘合性树脂/尼龙 6 的层合构成, 形成 5 层的共挤出型坯。得到的型坯用 8-20℃的冷水浴冷却, 成为扁平宽度 28 毫米, 厚度 338 微米的扁平筒状体。得到的扁平筒状体立即通过 75℃的温水槽, 一边从通风器用 80-100℃的暖风补助加热, 一边用充气法同时进行双向拉伸, 纵向(MD)为 2.5 倍, 横向(TD)

为 3.1 倍, 一边在 80℃ 下使纵向 (MD) 松弛 5%, 使横向 (TD) 松弛 7%, 一边进行退火处理。得到的双向拉伸筒状多层包装薄膜的折幅为 80 毫米, 厚度 (1 张) 为 49 微米。

实施例 2-13 和比较例 1-9

形成下述的表 1-3 中所示的层构成 (括号内的数值为最终厚度 (微米)), 从上述列举的树脂中选择的 3-6 种树脂, 分别用挤出机挤出, 将熔融的各树脂导入共挤出环状模中, 按从外层至内层的顺序在模内熔融层合形成尼龙 6-66/(气阻性树脂)/(粘合性树脂)/(VLDPE)/粘合性树脂/尼龙 6 的层合构成 (括号内记载的气阻性树脂层、粘合性树脂层和 VLDPE 层在几个例子中不存在), 形成 3-6 层的共挤出型坯。

该型坯与实施例 1 同样经冷却后形成扁平筒状体, 用温水和暖风加热后, 按下述表 4 中的双向拉伸比例和退火条件, 与实施例 1 同样得到折幅 80 毫米、厚度 (1 张) 44-54 微米 (在表 1-3 中为各层的总厚度) 的双向拉伸筒状多层包装薄膜。双向拉伸前的扁平筒状体和其厚度在各例中如下计算:

将表 1-3 中给出的层的总厚度乘以以下系数得到,

拉伸倍率 (MD × TD) × (100 - 松弛率 (%)) / 100

评价

对上述各例得到的多层包装薄膜选择性地进行以下物性测定 (直接测定或根据需要裂膜成条状), 按各自的基准进行评价。

物性测定法

1、拉伸性 (1) (吹气膨胀适应性)

目视判定吹气中气泡的形成状况;

A: 吹气气泡稳定地形成, 有良好拉伸的可能,

B: 吹气气泡上下移动, 但可拉伸,

C: 无法形成吹气气泡, 不可拉伸

2、热收缩率

沿着多层包装薄膜的薄膜成形的机械方向 (MD) 和与机械方向垂直的方向 (TD), 从起点开始在 10 厘米长的点处标记记号的试样条, 将其

在调整至 80℃ 的热水中浸渍 10 秒钟后取出，立即用常温的水冷却。之后测定从起点开始至标记点处的长度，求出 10 厘米减去该测定值后的值，将求出的值除以原长度后用百分数表示，即为热收缩率。对 1 个试样进行 5 次试验，对各方向按平均值表示热收缩率，例如用 16/15(MD/TD 各方向收缩率(%))的形式表示。

3、包装的起皱

在包装中充填糊状的香肠后，上下夹紧后，在 80℃ 的温水中加热处理 90 分钟，立即进行 10 分钟的水冷却，然后在 5℃ 的冷库中放置约 12 小时，目视判定包装表面的皱褶发生情况。

A: 100% 充填时包装表面看不到起皱，

B: 100% 充填时包装表面发生起皱（装入 2-7 根），但夹紧时过剩充填 10% 时，看不到发生起皱。

其中所说的 100% 充填是指，进行充填使糊状的香肠充填后的包装的周长与充填前的周长（折幅的 2 倍）相等。10% 过剩充填是指，进行加压充填使充填后的周长比 100% 充填时的周长增加 10%。

4、高温耐蠕变性（包装的下部膨胀）

在包装中 100% 充填糊状香肠，使夹紧处之间的垂直长度约为 50 厘米，将其以吊起的状态在 80℃ 的烟室（smokechamber）中加热处理 90 分钟，之后立即用水冷却 10 分钟，再在 5℃ 的冷库中放置约 12 小时，之后按（自下部夹紧处往上 3 厘米部位的周长）/（自上部夹紧处往下 3 厘米部位的周长）定义的变形率的大小来判定。

A: 变形率低于 1.1，

B: 变形率为 1.1 以上，1.2 以下，

C: 变形率为 1.2 以上。

5、抽褶加工性

判定抽褶加工（为便于糊状充填物充填的蛇腹状加工）的难易性；

A: 抽褶加工容易，在 40 厘米的长度上折叠 40 米以上的原长的包装，

B: 由于包装坚硬，抽褶加工有些困难。

6、肉密合性

100% 充填糊状香肠后, 在 80℃ 的温水中加热处理 90 分钟, 之后立即用水冷却 10 分钟, 在 5℃ 的冷库中放置约 12 小时, 将包装开封, 判定包装最内层与内容物香肠间有无肉密合;

A: 最内层在整个面上都与香肠良好密合;

C: 最内层与香肠之间无肉密合。

7、减重 (水蒸气透过性)

100% 充填糊状香肠, 在 80℃ 的温水中加热处理 90 分钟, 之后立即用水冷却 10 分钟, 在 5℃ 的冷库中放置约 12 小时, 判定在 23℃、50% 湿度的氛围中放置 1 个月后的制品重量减轻。

A: 重量减轻低于 2%;

B: 重量减轻在 2% 以上。

8、开裂 (制膜中的龟裂)

判定在 12 小时的连续制膜中, 制品薄膜表面的聚酰胺层 (特别是最内层的 Ny6 层) 的纵向上是否发生会出现问题的长度 (约 5-10 厘米) 的龟裂 (即使有 1 个也算);

A: 未发生,

B: 虽然发生但尚可制膜,

C: 聚酰胺层 (最内层或最外层) 与邻接层之间发生层间剥离, 无法制膜。

9、拉伸性 (2) (热稳定性)

通过热稳定性来判断生成中是否会出现问题;

A: 对热稳定, 可连续生产,

C: 由于粘合性树脂热分解导致气泡破裂, 难以稳定地生产。

10、层间粘合力

预先在测定试样条 (长度 (MD) × 宽度 (TD) = 100 毫米 × 15 毫米) 的长度方向的一端, 剥离第 1 聚酰胺层和粘合性中间层之间约 10 毫米, 用 Orientec 公司制的坦锡伦试验机 RTM-100 型, 以 200 毫米/分钟的速度剥离粘合部分的剩余部分约 10 毫米, 测定剥离中的拉伸强度。对每一试样测定 5 次, 由测定的拉伸强度的平均值求出层间粘合力。

表 3 中的评价基准如下。

A: 层间粘合力在 200g/15mm 以上,

B: 制品中已经发现有层间剥离。

11、气阻性

使用 MODERN CONTROL 公司制的 MOCON OXTRAN-100 型气体透过度测定装置, 在 30℃、100% 湿度条件下, 测定通过包装薄膜的氧气透过度, 按以下基准评价。

A: 氧气透过度为 $200\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下,

B: 氧气透过度为 $200\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以上, $500\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下。

各例(实施例和比较例)中多层包装薄膜的层构成和评价结果在下表 1-3 中给出。

表 1 (*)

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 13	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
层	第 1 层 (μm)	→	→	→	→	→	mix-Ny ₁ (20)	Ny6-66 (15)	Ny6 ₁ (20)	Ny6-66 (10)	Ny6-66 (20)
构	第 2 层 (μm)	→	→	→	→	→	mod-PO ₃ (7)	mod-PO ₁ (2)	mod-PO ₁ (2)	mod-PO ₁ (2)	mod-PO ₁ (2)
成	第 3 层 (μm)	→	→	→	→	→	EVOH (5)	VLDPE (20)	VLDPE (20)	VLDPE (20)	VLDPE (25)
	第 4 层 (μm)	→	→	→	→	→	mod-PO ₃ (7)	mod-PO ₁ (2)	mod-PO ₁ (2)	mod-PO ₁ (2)	-
	第 5 层 (μm)	→	→	→	→	→	mix-Ny ₂ (5)	Ny6 ₁ (5)	Ny6 ₁ (5)	Ny6-66 (10)	-
	第 6 层 (μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
评	拉伸性 (l)	A	A	A	A	A	B	C	C	A	A
价	热收缩率 (MD/TD) (%)	16/15	13/12	9/8	16/14	16/15	12/9	-	-	17/16	18/18
	包装的皱褶	A	B	B	A	A	B	-	-	A	A
	耐高温蠕变性	A	A	A	A	A	A	-	-	C	C
	抽褶加工性	A	A	A	B	A	B	-	-	A	A
	内密合性	A	A	A	A	A	A	-	-	A	C
	减重	A	A	A	A	A	A	-	-	A	A
	气阻性	B	B	B	B	B	A	-	-	B	B

*:在层构成等的栏中“→”表示与左侧例子相同。(在下表 2-4 中也同样)

表 2

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 5	比较例 6	比较例 7
层结构	第 1 层(μm)	Ny6-66(20)	→	→	→	→	→	→	→
	第 2 层(μm)	mod-P0 ₂ (2)	mod-P0 ₃ (2)	mod-P0 ₃ (10)	mod-P0 ₄ (2)	mod-P0 ₅ (2)	mod-P0 ₆ (2)	mod-P0 ₇ (2)	mod-P0 ₅ (10)
	第 3 层(μm)	VLDPE(20)	→	EVOH(5)	VLDPE(20)	→	→	→	EVOH(5)
	第 4 层(μm)	mod-P0 ₂ (2)	mod-P0 ₂ (2)	mod-P0 ₃ (10)	mod-P0 ₄ (2)	mod-P0 ₅ (2)	mod-P0 ₆ (2)	mod-P0 ₇ (2)	mod-P0 ₅ (10)
	第 5 层(μm)	Ny6 ₁ (5)	→	→	→	→	→	→	→
评价	开裂	A	A	A	B	B	A	A	C
	拉伸性(2)(热稳定性)	A	A	A	A	A	C	C	A

表 3

		实施例 12	比较例 8	比较例 9
层 构 成	第 1 层 (μm)	Ny6-66 (20)	→	→
	第 2 层 (μm)	mod-PO ₂ /VLDPE (2)	mod-PO ₂ /VLDPE (2)	mod-PO ₂ /VLDPE (2)
	混合比 (wt. %)	70/30	30/70	10/90
	第 3 层 (μm)	VLDPE (20)	→	→
	第 4 层 (μm)	mod-PO ₂ /VLDPE (2)	mod-PO ₂ /VLDPE (2)	mod-PO ₂ /VLDPE (2)
	混合比 (wt. %)	70/30	30/70	10/90
评 价	第 5 层 (μm)	Ny6 ₁ (5)	→	→
	开裂	A	B	C
	层间粘合力	A	C	—

产业上的利用可能性

由上述表 1-3 中实施例和比较例的结果可知, 利用本发明可以提供一种多层包装薄膜, 通过异种的聚酰胺层的组合与粘合性聚烯烃层的层合, 可以实现优良的拉伸性、热收缩性和减轻加工性, 可以利用吹气法稳定地制膜, 可以改善现有技术中很难同时满足的高温耐蠕变性, 且成形加工时的热稳定性优良, 特别适合作为火腿、香肠等食品的包装材料。