

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08L 23/10
B32B 27/32



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96180224.3

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161406C

[22] 申请日 1996.10.23 [21] 申请号 96180224.3
 [30] 优先权
 [32] 1996. 3. 21 [33] DE [31] 29605214.0
 [32] 1996. 9. 29 [33] DE [31] 19640038.4
 [86] 国际申请 PCT/DE1996/002012 1996. 10. 23
 [87] 国际公布 WO1997/034951 德 1997. 9. 25
 [85] 进入国家阶段日期 1998. 9. 18
 [71] 专利权人 森格沃尔德·维帕克尤恩根有限责
 任公司
 地址 联邦德国哈雷
 [72] 发明人 温弗里德·兰格
 审查员 李 娟

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 多层薄膜、其制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及具有聚合物外层、聚合物中层和可热封的聚合物内层的多层薄膜，该多层薄膜具有至少一层由聚丙烯复合物和/或聚丙烯均聚物和/或聚丙烯共聚物混合物和至少一种热塑性弹性体和/或聚异丁烯组成的连接层和一层由一种聚丙烯均聚物和/或聚丙烯共聚物和至少一种热塑性弹性体组成的聚丙烯复合物内层。本发明还涉及多层薄膜的制备方法，其中使多层薄膜的至少两层共挤压，并涉及其作为包装材料的应用，如用于食品或药液及溶液，例如食盐溶液、氨基酸溶液、渗析溶液、血液代用品溶液、血液。

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

1、一种多层薄膜，其具有：

5 一个聚合物外层，该外层选自聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 6/66、聚酰胺 66/610、芳族聚酰胺或者这些材料的混合物以及聚丙烯均聚物；

至少一个聚合物连接层，该连接层具有聚丙烯均聚物和/或共聚物的复合物和/或混合物，以及至少一种热塑性弹性体和/或聚异丁烯；和

10 一个内层，其具有聚丙烯均聚物和/或共聚物的聚丙烯复合物，和至少一种热塑性弹性体，

所述的至少一种热塑性弹性体选自衍生自苯乙烯的热塑性弹性体的苯乙烯嵌段共聚物，或者选自乙烯、丙烯与不共轭二烯的三元共聚物和/或乙烯- α -烯烃-共聚物/聚丙烯-混合物。

2. 权利要求 1 的多层薄膜，其中所述的苯乙烯嵌段共聚物是苯乙烯-乙
15 烯/丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物、苯乙烯-丁烯-苯乙烯二嵌段共聚物。

3、权利要求 1 的多层薄膜，其特征是，外层由 65 至 95 重量%的芳族聚酰胺与聚酰胺 66 的混合物组成。

20 4、权利要求 3 的多层薄膜，其特征是，聚酰胺 66 是一种以德国标准 DIN53727/硫酸的粘度值至少为 200 的聚酰胺。

5、权利要求 1 的多层薄膜，其特征是，所述一个外层具有阻隔氧气和/或二氧化碳的作用。

6、权利要求 1 的多层薄膜，其特征是，与外层邻接的层选自聚丙烯/聚酰胺的助粘剂。

25 7、权利要求 1 的多层薄膜，其特征是，连接层和可密封的内层由聚丙烯共聚物和衍生自苯乙烯的热塑性弹性体组成的复合物构成。

8、权利要求 7 的多层薄膜，其特征是，所述衍生自苯乙烯的热塑性弹性体是 10 至 50 重量%的苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物。

30 9、权利要求 6 的多层薄膜，其特征是，连接层的复合物含有增塑剂和/或白油。

10、权利要求 1 的多层薄膜，其特征是，它是可以加热消毒的。

- 11、权利要求 1 的多层薄膜，其特征是，膜厚为 100 至 350 μm 。
- 12、权利要求 1 的多层薄膜，其特征是，从外到内膜的膜层熔点的温度梯度，要使得内膜在温度作用下先于外层融化。
- 13、权利要求 1-12 中任一项的多层薄膜的制备方法，其特征是，使多
5 层薄膜的至少两层共挤压。
- 14、权利要求 13 的多层薄膜制备方法，其特征是，从上到下共挤压后接着进行骤冷。
- 15、权利要求 14 的方法，其特征是，通过在水浴中共挤压而进行骤冷。
- 16、权利要求 13 的方法，其特征是，将共挤压层以软管或者扁平带挤
10 压。
- 17、权利要求 16 的方法，其特征是，作为软管挤压的物料，其中使平放的软管宽度等于以后的袋子宽度。
- 18、权利要求 13 的方法，其特征是，通过包覆增加一层外层。
- 19、权利要求 1-12 中任一项的多层薄膜在包装物料中的用途。
- 15 20、权利要求 19 的用途，用作食品的包装组分。
- 21、权利要求 20 的用途，其中食品是葡萄酒、冷冻咖啡提取物、汤汁、果酱、低温冷冻物品。
- 22、权利要求 19 的用途，用于药液和溶液。
- 23、权利要求 22 的用途，其中药液和溶液是食盐溶液、氨基酸溶液、
20 渗析溶液、血液代用品溶液、血液。
- 24、权利要求 19 的用途，作为其它液体或膏状产品的包装袋。

多层薄膜、其制备方法及其应用

5

技术领域

本发明涉及具有聚合物外层、聚合物连接层和可热封的聚合物内层的多层薄膜、其制备方法及其应用。

10 背景技术

这样的多层薄膜，优选可热封的多层薄膜，长期以来已被用于制造不透液体、特别是不透水蒸气的袋子。它们尤其被用于药液和溶液袋子的初步包装。也可以用作疏水袋。在多数情况下，只要它们不透液体就能满足。

15 在特定情况下，特别是当其作为氧敏材料的初步包装使用时，可能还希望具有相应的气体阻隔性质。例如，当用作氨基酸溶液的包装时或者 CO₂ 的进入或释放可能导致不利的 pH 值变化或者氧气进入时物质会氧化并因此而改变时，就是这种情况。

20 迄今为止，对于药液和溶液来说，除了既重又不便于使用的玻璃瓶以外，还经常使用软的 PVC 瓶。它们在柔韧性和可密封性方面是令人满意的，但缺点是其中含有的增塑剂易于通过在 PVC 中的迁移而扩散到袋内，从而造成内含物的不希望有的严重污染。特别是在装有注射液的情况下，特别不希望增塑剂与溶液一起进入病人体内。

25 已知软 PVC 袋子的另一缺点在于，由于燃烧时出现的氯化物和二噁星，在作为垃圾处理时会比较困难。曾经有人提议，使用聚乙烯袋代替 PVC(聚氯乙烯)。然而，该材料大都具有的缺点是最高在 121°C 的温度下进行高压蒸煮(水蒸气消毒)。另外，聚乙烯代用品还常常缺乏所需的透明性和柔韧性。

30 美国国家罐头公司的专利 US 4778679 描述了一种多层膜，它也可以消毒，它是一种主要是具有聚丙烯 - 和 TPE 的混合物的组合层的 HDPE 作为外层，从而是使用聚丙烯基膜和有聚丙烯基聚合物膜的组合，由于后者因而避免了聚丙烯的易碎性和非挠性，并保证了其无卤素性和可焊性。这种已知膜在其外观(透明性)方面有改善。

DE-A-44 10 876 已经公开了具有聚丙烯-TPS-化合物作为可在 115-150℃ 温度下可热封的内层、聚丙烯均聚物层作为外层以及聚丙烯/VLDPE 层作为连接层的共挤压脱皮的多层薄膜。然而，该已知的多层薄膜在透明性、柔韧性

5 和形成多层薄膜的各层之间的粘合性都需要改进，以及由此引起的脱皮处理，也就是该层相互之间会分开。

EP-0437856(IDEMITSU)描述了生产一种可脱皮的多层膜产品，它基于聚苯乙烯，其中含聚丙烯层和含聚苯乙烯层一起作为易于可分离的-可脱皮层。

由此，在许多已知的具有高聚丙烯成分的多层膜中，对膜结合的强度以及对其外观是重要的层间相互之间的结合是一个难题。

10

对于用作水溶液，特别是注射液等的包装的多层薄膜的基本要求如下：

- 高的柔韧性
- 很好的透明性
- 低的水蒸气穿透性
- 15 - 具有生理学上可接受性和机械稳定性
- 可用持续加热的工具密封或者可脉冲点焊
- 在 121℃ 以上也能高压蒸煮，和
- 特别是对于食品或者药液和溶液来说，还可以另外具有对氧气和/或二氧化碳的阻隔作用

20

发明内容

因此，本发明的任务在于，提供一种透明可焊接，也即可以脉冲点焊或者可热封的多层薄膜，该薄膜应当容易处理并成为迄今为止使用的软 PVC 的代用材料，并且应当具有特别的性质，使其可以用于软 PVC 常见用途以

25 外的其它应用领域。

本发明的任务是通过以下方式解决的：

一种具有聚合物外层、聚合物连接层和可热压粘合的聚合物内层，其中，除了聚丙烯(PP)-均聚物和 PP-共聚物和过量聚乙烯成分外，它至少有一个连接层，该连接层是一种 PP-均聚物或 PP-共聚物和一种 TPE 的混合物，和/

30 或一种 PP-均聚物和/或 PP-共聚物和聚异丁烯(PIB)的混合物，以及一个在连接层上邻接的内层，该内层是一种 PP-均聚物和/或 PP-共聚物和至少一种

TPE 的混合物。

本发明涉及一种多层薄膜，其具有：

5 一个聚合物外层，该外层选自聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 6/66、聚酰胺 66/610、芳族聚酰胺或者这些材料的混合物以及聚丙烯均聚物；

至少一个聚合物连接层，该连接层具有聚丙烯均聚物和/或共聚物的复合物和/或混合物，以及至少一种热塑性弹性体和/或聚异丁烯；和

一个内层，其采用与连接层相似的材料，具有聚丙烯均聚物和/或共聚物的聚丙烯复合物，和至少一种热塑性弹性体。

10 该内层优选具有低于外层的粘合温度，以便能够使用持续加热的工具进行热封。但也可以在没有这样的薄膜熔点梯度的情况下制备多层薄膜，这样的薄膜必须例如进行脉冲点焊。

有利的是至少一种热塑性弹性体选自苯乙烯嵌段共聚物(TPE-S，例如 SEPS、SIS、SEBS、SBS)、聚醚酯 (TPE-E)、聚氨酯 (TPE-U)、聚醚酰胺 (TPE-A)或者选自 EPDM/PP-混合物或者选自丁基橡胶/PP-混合物。

15 TPE 在这里是指通常对热塑性弹性体的缩写。

SEBS 在这里指苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物；SBS 指苯乙烯-丁烯-苯乙烯二嵌段共聚物；SEPS 指苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物；SIS 指苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物。

20 EPDM 指由乙烯、丙烯和一种不共轭的二烯(EPDM)的三元共聚物和/或乙烯- α -烯烃-共聚物。

丁基橡胶指异丁烯和异戊二烯的共聚物。

与聚丙烯复合时，除了所述的热塑性弹性体以外，还可以另外使用或单独使用一种具有高柔韧性和低熔点的聚异丁烯(复合或者随后的混合)。

25 特别优选使用至少一层中间层，它具有较高含量的热塑性弹性体，因而达到高的柔韧性。但有意义的是另外或者选择使用聚异丁烯作为中间层。

可能会要求外层是一层对氧气和/或二氧化碳的屏蔽层。

这可以例如通过以下方式实现：使外层选自聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 6/66、聚酰胺 66/610、芳族聚酰胺或者这些材料的混合物。

30 一种特别优选的外层由 65 至 95%(重量)的芳族聚酰胺与聚酰胺 6，6 的混合物组成。例如，合适的粘度至少为 200(德国标准 DIN53727/硫酸)的聚

酰胺 66。

但是，这样的屏蔽层必须借助于一种助粘剂固定在复合层上，可以作为第三、第四或者进一步的外层。

5 如果不要求气体阻隔性质，使用一种聚丙烯均聚物外层或者使用一种聚丙烯共聚物也是有意义的。该层特别适合与如下的连接层和可热封的内层粘合，其中连接层由一种由聚丙烯均聚物、TPE-S 和增塑剂构成的聚丙烯复合物组成，可热封的内层由一种由聚丙烯均聚物和 TPE-S 构成的聚丙烯复合物组成。

对热封方法优选是由聚丙烯均聚物组成的外层。

10 作为外层，除了一种聚丙烯共聚物以外，还可以使用一种聚异丁烯/聚丙烯混合物。在这种情况下，由于外层的熔化性质，该多层薄膜可以借助于脉冲点焊与粘合层连接。

复合膜中至少一层连接层不仅负责外层和内层的连接，而且也影响多层薄膜的柔韧性。所以，连接层材料的选择应当这样：该材料应当高度柔韧，15 并能够在相邻层之间起良好的粘合作用。还优选使多层薄膜的连接层具有良好的接触透明度，以便对薄膜总的透明度不产生不利的影晌。

这样的复合物例如可以通过共挤压制备，其中各层基于共挤压顺利地粘合在一起，并通过从外到里的各层之间的熔点梯度保证了内层膜良好的可粘合性。

20 但是，也可以形成一种没有明显的温度梯度的多层薄膜，这种薄膜可以例如用脉冲方法点焊。

总的薄膜厚度通常为 100 至 350 μm 。

25 特别优选对各层进行共挤压，由此可以改进粘合力或者也可以避免所用的粘合剂，从而能够一步完成多层薄膜的制备。必要时也可以以公知的方式包覆外层。

特别优选从上到下分层共挤压该共挤压的薄膜，然后骤冷，优选通过在一个水浴中挤压以实现骤冷。通过骤冷由熔体中得到非晶形状态的聚合物，其柔韧性及透明度相对于未骤冷的薄膜得到明显改进。

30 对于用多层薄膜制备袋子来说，特别有利的是材料以软管进行挤压。由此避免细菌对袋子内侧的污染，特别是在向薄膜软管内充一种惰性气体(例如氮气)而不是环境空气时。

具体实施方式

特别优选使用本发明的多层薄膜来制备食品袋和药液及溶液袋子。

下面列举几个具体的应用实例：

5 a) 食品：

葡萄酒、冷冻的咖啡提取物和果酱

b) 药液和溶液：

食盐溶液、血液、血液代用品溶液、渗析溶液、氨基酸溶液 - 也可以包装其它的膏状、液体或干燥的材料，特别是那些必要时应当消毒或者热装灌的物质。

对于特定的要求，可以不是通过水浴骤冷将薄膜以袋子宽度的共挤压软管。这时将薄膜在一个充气薄膜或者浇注薄膜设备上共挤压，并作为软管或者扁平带状物继续处理而不必用水冷却。

这可以例如以以下方式进行：在下一加工步骤将一层或多层薄膜包覆到共挤压的薄膜上。可以按照特定的阻隔性质(例如阻隔氧气)或者为了明显地提高熔点梯度而选择这些薄膜。

优选将这种共挤压的薄膜作为两次平折的带在市售常见的成型设备上继续加工成为三边封闭状态。

这样得到的袋子常常被用于接受医用废液和溶液(例如引流液)。

下面借助于实施例进一步描述本发明，但并不限制其保护范围。

实施例 1

基于聚丙烯的多层薄膜：

外层：

DAPLEN KF 201(可由 PCD/Linz 得到，是一种聚丙烯均聚物)

25 厚度为 15 μm 的聚丙烯均聚物

连接层：

CAWITON MED PR 3530 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得到，是聚丙烯聚合物、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物和增塑剂的混合物)

30 厚度为 95 μm 的聚丙烯复合物，组成为

a) 聚丙烯均聚物

b)作为 TPE-S 的 SEBS

c)增塑剂

内层:

5 到), 是聚丙烯聚合物和苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物的混合物)
厚度为 40 μ 的聚丙烯复合物, 组成为

a)聚丙烯均聚物

b)作为 TPE-S 的 SEBS

在水浴中挤压的多层薄膜的总厚度为 150 μ m。

10 得到一种清澈的、可良好密封的薄膜。

实施例 2:

基于聚丙烯的多层薄膜:

外层:

DAPLEN KF 201(可由 PCD/Linz 得到)

15 厚度为 20 μ m 的聚丙烯均聚物

连接层:

CAWITON MED PR 3530 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得
到)

厚度为 125 μ m 的聚丙烯复合物, 组成为

20 a)聚丙烯均聚物

b)作为 TPE-S 的 SEBS

c)增塑剂

内层:

CAWITON MED PR 3663 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得

25 到)

厚度为 55 μ m 的聚丙烯复合物, 组成为

a)聚丙烯均聚物

b)作为 TPE-S 的 SEBS

在水浴中挤压的多层薄膜的总厚度为 200 μ m。

30 实施例 3:

基于聚丙烯的多层薄膜:

- 外层:
DAPLEN KF 201(可由 PCD/Linz 得到)
厚度为 25 μm 的聚丙烯均聚物
连接层:
- 5 CAWITON MED PR 3530 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得到)
厚度为 155 μm 的聚丙烯复合物, 组成为
a)聚丙烯均聚物
b)作为 TPE-S 的 SEBS
10 c)增塑剂
内层:
CAWITON MED PR 3663 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得到)
厚度为 70 μm 的聚丙烯复合物, 组成为
15 a)聚丙烯均聚物
b)作为 TPE-S 的 SEBS
在水浴中挤压的多层薄膜的总厚度为 250 μm 。
实施例 4:
对氧气有阻隔作用的多层薄膜:
- 20 外层:
90%(重量)Nylon MXD 6(可由 MITSUBISHI INT./Düesseldorf 得到)
10%(重量)AKULON S 240 C(可由德国的 DSM/Düesseldorf 得到, 是一种
6,6-聚酰胺)
厚度为 20 μm 的聚酰胺
25 连接层 1:
ADMER NF QB 540 E(可由德国的 MITSUI/Düesseldorf 得到, 是一种用于
连接聚酰胺和聚丙烯的助粘剂)
厚度为 4 μm 的粘合剂 PA-PP
连接层 2:
30 CAWITON MED PR 3530 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得到)
到)

- 厚度为 120 μm 的聚丙烯复合物, 组成为
- a) 聚丙烯均聚物
 - b) 作为 TPE-S 的 SEBS
 - c) 增塑剂
- 5 内层:
CAWITON MED PR 3663 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得到)
- 厚度为 55 μm 的聚丙烯复合物, 组成为
- a) 聚丙烯均聚物
 - b) 作为 TPE-S 的 SEBS
- 10 在水浴中挤压的多层薄膜的总厚度为 200 μm 。该薄膜在正常环境条件下具有良好的可热压粘合的和不透氧气等气体。
- 实施例 5:
多层薄膜:
- 15 外层:
Novolen 3200 HX(得自 BASF/Ludwigshafen, 德国, 是一种含有聚乙烯的聚丙烯共聚物)
- 厚度为 20 μm 的聚丙烯共聚物
- 连接层:
- 20 CAWITON MED PR 3530 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得到)
- 厚度为 125 μm 的聚丙烯复合物, 组成为
- a) 聚丙烯均聚物
 - b) 作为 TPE-S 的 SEBS
 - c) 增塑剂
- 25 内层:
CAWITON MED PR 3663 (可由 WITTENBURG/Bussum-(荷兰)公司得到)
- 厚度为 55 μm 的聚丙烯复合物, 组成为
- a) 聚丙烯均聚物
 - b) 作为 TPE-S 的 SEBS
- 30

在水浴中挤压的多层薄膜的总厚度为 200 μm 。

这些多层薄膜及其制备的袋子特别适宜于医药目的的可加热消毒的，并且不释放任何袋衬内的薄膜组分 - 如增塑剂等 - 到袋内的含水物质中。

虽然借助于实施例进一步描述了本发明，但是对于本领域技术人员显而易见的是，在权利要求保护范围内多种变化都是可能的。