

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 27/30

B32B 27/32

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96107858.8

[45]授权公告日 2001 年 8 月 8 日

[11]授权公告号 CN 1069265C

[22]申请日 1988.7.7 [24]颁证日 2001.5.23

[21]申请号 96107858.8

分案原申请号 88104216.1

[30]优先权

[32]1987.7.7 [33]JP [31]169501/1987

[73]专利权人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 松永孝治 三浦敬一

[56]参考文献

US4418114A 1983.11.29 B32B7/02

US4518654 1985.5.21 B32B7/04

审查员 陆建军

[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 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 拉伸包装用多层膜

[57]摘要

由作为一种基材的线型低密度聚乙烯薄膜组成的拉伸包装薄膜,所述线性低密度聚乙烯具有如下性质:熔流速度(190℃)为 0.3~8g/10min;密度为 0.900~0.918g/cm³;分子量分布(M_w/M_n)2~6;差示扫描量热法测得存在两个或两个以上的熔点,最高熔点 T_m 为 118~125℃,最高熔点 T_m 的峰高 T_m^1H 与邻近熔点峰高 T_m^2H 之比(即, T_m^1H/T_m^2H)为 1.3 或更低。

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

权 利 要 求 书

1. 一种有粘性表面和非粘性表面的拉伸包装多层膜, 所述的多层膜包括: (i) 一种具有下列性质的线性低密度聚乙烯的中间层: 根据 ASTM-D-1238E 方法测定, 190℃ 的熔流速度为 0.3-8 克/10 分钟; 根据 ASTM-D-1505 方法测定, 密度为 0.900-0.918 克/厘米³; 分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 2-6; 按差示扫描量热法分析, 存在两个或多个熔点, 最高熔点 T_{m1} 为 118-125℃, 最高熔点 T_{m1} 峰高 $T_{m1}H$ 与邻近熔点 $T_{m2}H$ 之比为 1.3 或更小; (ii) 一种在所述中间层上的非粘性表面层, 该非粘性表面层包括密度大于 0.918 克/厘米³ 的非粘性线性低密度聚乙烯; 和 (iii) 在所述中间层的反面有一粘性表面层, 该粘性表面层包括具有下列性质的线性低密度聚乙烯: 根据 ASTM-D-1238E 方法测定, 190℃ 的熔流速度为 0.3-8 克/10 分钟; 分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 2-6; 按差示扫描量热法分析, 存在两个或多个熔点, 最高熔点 T_{m1} 为 118-120℃, 最高熔点 T_{m1} 峰高 $T_{m1}H$ 与邻近熔点 $T_{m2}H$ 之比为 1.3 或更小, 和从 2% 到 10% 重量的液态聚异丁烯或聚丁二烯的一种混合物, 所述非粘性表面占总厚度的 5% 至 30%。

2. 按权利要求 1 所述的多层膜, 其中所述的线性低密度聚乙烯中间层包括 80-98.5% 摩尔的乙烯和 1.5-20% 摩尔的 1-己烯或 4-甲基-1-戊烯的基本线性的共聚物。

3. 按权利要求 1 所述的多层膜, 其中所述的线性低密度聚乙烯中间层可拉伸 300 到 600%。

4. 按权利要求 1, 2 或 3 所述的多层膜, 其中所述膜是可拉伸带形塑料膜。

说明书

拉伸包装用多层膜

本发明涉及一种由线型低密度聚乙烯获得的、并用于拉伸包装的薄膜。

已提出过几种拉伸包装方法,即将可拉伸的带状塑料薄膜缠绕在要包装的制品上,根据已知的拉伸方法(例如日本审查专利出版物(KOKOKU) Nos. 57—13442 和 58—7524)在拉伸薄膜时完成包装。在这些方法中,高拉伸薄膜用于高拉伸包装或异型包装。

在先有技术中用于拉伸包装的这种薄膜的实例是低密度聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物和线型低密聚乙烯。

根据先有技术的方法,拉伸包装机在包装过程中只能拉伸薄膜约 30%,而目前,为了减少包装费用,提出了一种能拉伸约 300%的拉伸包装机。但是,由上述低密度聚乙烯或乙烯—乙酸乙烯酯共聚物组成的单层或复合层拉伸薄膜只能被拉伸到约 150%的极限,因此在较高程度拉伸时出现薄膜可能破裂的问题。

同样,在线型低密度聚乙烯制成的薄膜的情况下,拉伸 300%或更高条件的调整是困难的,并且即使能拉伸 300%或更高在包装后也会施加到所包装在制品上许多应力,因此会使包装后制品产生形变,或薄膜被拉伸成不规则形状。这样包装后的外观变成不合需要。为了解决这个问题,可降低线型低密度聚乙烯的密度,但是如果仅仅降低密度,原材料料粒或薄膜会变得很粘,因而在其生产过程中和在包

装后包装品的处理中产生一些问题。此外，虽然拉伸薄膜具有一种固有粘性，但过粘将会使薄膜的生产产生问题，这样薄膜的产量也会降低。

因此，本发明的目的是解决上述现有技术中的问题，提供一种能被高度拉伸的拉伸包装薄膜，而不会在包装品上产生过多的应力，并具有令人满意的强度和包装后的外观，另外，料粒和薄膜不会过粘。

从如下描述中会清楚地了解本发明另外目的和优点。

根据本发明提供一种拉伸包装薄膜。包括一种线型低密度聚乙烯薄膜，作为一种基材，该线型低密度聚乙烯具有如下性质：根据 ASTM-D-1238 E 方法测定，熔融流速 (190°C) 为 0.3 ~ 8 g/10 min；根据 ASTM-D-1505 方法测定，密度为 0.900 ~ 0.918 g/cm³；分子量分布 (M_w / M_n) 为 2 ~ 6；据差示扫描量热法测定，存在两个熔点；最高熔点 (T_{m1}) 为 118 ~ 125°C，最高熔点 T_{m1} 的峰值高度 $T_{m1} H$ 与邻近的熔点 T_{m2} 的峰值 $T_{m2} H$ 之比 (即， $T_{m1} H / T_{m2} H$) 为 1.3 或更低。

可用于本发明的线型低密度聚乙烯类包括一种线型低密聚乙烯，即 L-LDPE，例如，如日本未审查专利公开 No. 60-88016 中所述的一种乙烯和 α -烯烃共聚物。

这样一种乙烯 / α -烯烃共聚物包括一种乙烯 / α -烯烃无规共聚物，基本为线型结构，它由乙烯和 4 ~ 20 碳原子的烯烃组成。 α -烯烃单元含一种 4 ~ 10 个碳原子的 α -烯烃，最好为 6 ~ 10 个碳原子，它可以是一种或多种这类 α -烯烃的混合物。这类 α -烯烃单元的具体实例可以是丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、4-甲基-1-戊烯、庚烯-1、辛烯-1、癸烯-1 等等。组成上述乙烯 / α

一烯烃的 α -烯烃单元的含量通常可为0.5~40摩尔%，最好0.5~30摩尔%，最佳1.5~20摩尔%。

上述乙烯/ α -烯烃共聚物基本为线型结构。本文中所使用的术语“基本线型结构”指的是具有上述 α -烯烃支化的线型结构，但不具有长链支化和交联结构。这可以通过在130℃下，于正-癸烷溶剂中，完全溶解上述乙烯- α -烯烃共聚物得以证明。

用于本发明线型低密度聚乙烯的熔融流速（即，MFR）（190℃）为0.3~8 g/10 min，最好为0.5~5 g/10 min，密度为0.900~0.918 g/cm³，最好为0.900~0.915 g/cm³，分子量分布（ $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ）为2~6，最好为2.3~5，差示扫描量热法测定，存在两个或多个熔点，最高熔点 T_{m1} 为118~125℃，最好为118~124℃，最高熔点 T_{m1} 峰高与邻近熔点 T_{m2} 的峰高之比为1.3或更低，最好为1.0或更低。

在本发明中，熔点是通过差示扫描量热法（由Pekin Elmer公司生产的DSC-2型）测定的，将模塑0.5 mm厚的片状样品保持在473℃下10分钟，然后以20℃/分钟的降温速度降低温度至320°K，然后记录由升温速度为10℃/分钟情况下测得的熔点 $T_{.1} \cdot T_{.2} \cdots T_{mi}$ 。

在本发明中，分子量分布， $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 是根据如下Takeuchi, Maruzen 先生（日本）在“凝胶渗透色谱”中所描述的方法测定的。

（1）已知分子量的标准聚苯乙烯（由日本TOSO，可得到单分散聚苯乙烯）用于测定分子量M和GPC（即凝胶渗透色谱）的计

数。从结果数据，可得分子量 M 和淋洗体积 EV 间的相关校正曲线。
浓度为 0.02% (按重量计)。

(2) 通过 GPC 测量得到样品的 GPC 谱图，从上述相关性
(1) 计算出数均分子量和重均分子量，得出 $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ 值。

样品制备条件和 GPC 测量条件如下。

样品的制备

(a) 样品与邻一二氟代苯一同加入 *Erlenmeyer* 锥形瓶中，
样品的浓度为 0.1% (重量)。

(b) 加热 *Erlenmeyer* 锥形瓶到 140°C，然后搅拌混合物约 30 分钟以便将样品溶解在溶剂中。

(c) 所得溶液加到 GPC 中。

(注) 如下叙述的 *Waters* 公司生产的仪器装有 0.5 μm 金属过滤器，GPC 测定通过过滤器的滤液。

GPC 测定条件

(a) 仪器：150C-A LC/GPC，*Waters* 公司生产

(b) 柱：CMH 型，TOSO 公司生产

(c) 样品体积：500 μl

(d) 温度：140°C

(e) 流速：1 ml/min

上述线型低密度聚乙烯的条件限制，即熔流速度、密度、分子量分布、熔点和 $T_{m1,H} / T_{m2,H}$ 为本发明如下原因所要求。

根据本发明的拉伸包装薄膜由上述线型低密度聚乙烯组成，但也可加入其它树脂组分或添加剂等。

为了制备上述线型低密度聚乙烯薄膜，可使用传统的薄膜成型方

法，如吹胀体系或 T 型模头体系，所成型的膜厚为 $15 \sim 60 \mu m$ 。

根据本发明的拉伸包装薄膜纵向断裂时拉伸伸长为 300% 或更多，冲击强度为 $2500 Kg \cdot Cm / Cm^2$ 或更多，纵向撕裂强度为 $50 Kg / Cm$ 或更高，粘性 (tackiness) ($20 Kg, 50^\circ C$) 为 $3 \sim 25 g / Cm$ ，拉伸 300% 后 1 小时的力为 $150 \sim 300 g / 15 mm$ ，最大拉伸限度 300% 或更多。

根据本发明制备的拉伸包装薄膜，拉伸伸长比低密聚乙烯或先有技术的乙烯/ α -烯烃共聚物高，可拉伸约 300%~600%，因此适于高拉伸包装或异型制品。同样，与先有技术线型低密度聚乙烯相比，在包装制品上的应力较小，以致包装后的制品不发生形变，且包装后的强度较大以及有好的外观。另外，原材料料粒和薄膜不粘，因此，提供十分好的加工性能，并容易处理。

根据本发明制备的拉伸包装薄膜，具有足够的必要粘性，且不必配入一种增粘剂，如乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，这取决于薄膜的拉伸度。然而，如果要求较大粘性，可向线型低密度聚乙烯薄膜中配入 2~20% (重量)，例如液体聚丁二烯或聚异丁烯。

另外，当同时希望非粘性表面和粘性表面时，本发明的拉伸包装薄膜可以包括以下 (i)、(ii) 和 (iii) 构成的混合体：

(i) 非粘性层，其厚度约占总厚度的 5—30%，并由密度大于以上规定的线性低密度聚乙烯的线性低密度聚乙烯构成；

(ii) 中间层，它由以上规定的线性低密度聚乙烯构成；以及

(iii) 粘性层，其厚度约占总厚度的 5—30wt% 并由配入了 2—10wt% 液体聚异丁烯或液体聚异丁二烯的以上规定的线性低密度聚乙烯构成。

根据本发明，因为用于拉伸包装薄膜的线型低密聚乙烯具有特殊

的物理性能，所以薄膜可高度拉伸，具有足够的厚度，不施加过量的应力于包装后的制品，包装后具有令人满意的强度，料粒和薄膜不过粘，因此薄膜具有优异的加工性能，包装性能，和容易处理。

实 例

本发明将进一步通过如下实例被说明，但决不局限于如下实例。

实例 1 - 4 和对照实例 1 - 4

表 1 中所示出的组成和物理性的线型低密度聚乙烯 (乙烯 / α - 烯烃共聚物) 用于生产带型薄膜，厚度为 $2\mu m$ ，宽度为 $500mm$ 用薄膜模塑机模塑 (90ϕ 铸塑机，机头宽度 $1500mm$)，缠绕速度为 $70m/min$ 。

制成薄膜的物理性能和使用制成薄膜通过拉伸包装机进行的拉伸包装试验结果均示于表 1 中。被包装的样品是一种不规则金属丝缠层压制品，三明治 (夹心) 型，即 $90cm \times 90cm \times 40cm$ 瓦楞板箱被层压在两个 $120cm \times 120cm \times 40cm$ 的瓦楞板箱中间。

在表 1 中，断裂拉伸强度和断裂拉伸伸长按 J I S Z 1 7 0 2 测定 (拉伸速度 $500mm/min$)，冲击强度按 A S T M D 3 4 2 0 测定，撕裂强度按 J I S Z 1 7 0 2 测定。通过测定相互迭合在一起的薄膜的剥离强度求出粘度，在 $20Kg$ 负荷和 $50^{\circ}C$ 下放置薄膜一天，然后测出剥离薄膜所需的强度。300% 拉伸后的力为在维持 300% 拉伸程度后的残留力。

当上述异型制品包装后，可根据如下标准，通过观察切断中心和凹缺部分，评价异型包装能力。

◎：优异，○：良好，△：可采用，

×：不可采用。

从表 1 中明显看出，所有样品具有优异的可拉伸性，坚固性能和拉伸适应性，均被认为是优异的拉伸包装薄膜。

表 1

	实例				对照实例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
MFR 190°C (g/10 min)	3.2	6.1	3.1	3.2	2.2	2.1	4.0	高压工艺
密度 (g/cm ³)	0.911	0.911	0.905	0.912	0.922	0.910	0.88	低密度
Pw/Pm	3.8	3.0	3.2	4.1	4.2	5.5	2.2	聚乙烯
峰数	3	3	3	3	3	3	1	MFR - 3.3
DSC	122	122	121	123	124	123	65	密度 - 0.921
Tm ₁	122	122	121	123	124	123	65	
Tm ₁ H/Tm ₂ H	0.8	0.7	0.5	1.0	1.6	1.5	-	
种类	C ₆	C ₆	C ₆	C ₆	C ₆	C ₄	C ₄	-
α-烯烃	4.0	4.2	4.6	3.8	3.1	5.3	8.5	-
断裂拉伸强度 (kg/cm ²)	360	310	350	370	390	370	-	330
断裂拉伸伸长 (%)	450	520	510	440	380	440	-	250
薄膜性能			不断裂					
冲击强度 (kg·cm/cm ²)	6600	6500		5900	2000	1800	-	1000
撕裂强度 (纵向/横向) (kg/cin)	100/800	150/190	110/180	130/190	90/150	40/170	-	15/170
粘度 (20 kg, 50°C x 1)	11	10	12	15	5	剥离困难	剥离困难	2
300s 拉伸 (g/15 mm)	250	210	200	230	350	250	-	断裂
(11 小时以后的力)								
最大拉伸极限 (%)	600	600	600	600	200	-	-	50
拉伸可适应性	⊙	⊙	⊙	⊙	-	-	-	x
异型包装能力								