



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118946461 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 12

(21) 申请号 202380030796.2

(22) 申请日 2023.03.22

(30) 优先权数据

2022-074263 2022.04.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/011242 2023.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/210213 JA 2023.11.02

(71) 申请人 株式会社吴羽

地址 日本东京

(72) 发明人 犹原谅 伊藤忠良 持丸智英

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/28 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

热收缩性多层膜及其制造方法

(57) 摘要

提供一种多层膜,聚烯烃系树脂以80质量%以上构成,并且具有优异的机械特性和热收缩性。本发明的热收缩性多层膜是由包含聚烯烃系树脂的外表面层(a)、包含阻气性树脂的中间层(b)以及包含聚烯烃系树脂的内表面层(c)至少这三层构成的多层膜,在所述多层膜的至少一层中包含环状烯烃共聚物,在将所述多层膜的总质量设为100质量%时,所述聚烯烃系树脂在所述多层膜中所占的质量的比例为80质量%以上,并且,所述环状烯烃共聚物在所述多层膜中所占的质量的比例为15质量%以上。

1. 一种热收缩性多层膜,所述热收缩性多层膜是由包含聚烯烃系树脂的外表面层(a)、包含阻气性树脂的中间层(b)以及包含聚烯烃系树脂的内表面层(c)至少这三层构成的多层膜,

在所述多层膜的至少一层中包含环状烯烃共聚物,

在将所述多层膜的总质量设为100质量%时,所述聚烯烃系树脂在所述多层膜中所占的质量的比例为80质量%以上,并且,所述环状烯烃共聚物在所述多层膜中所占的质量的比例为15质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的热收缩性多层膜,其中,

所述外表面层(a)和/或所述内表面层(c)中的聚烯烃系树脂包含选自超低密度聚乙烯和直链状低密度聚乙烯构成的组中的至少一种以及环状烯烃共聚物。

3. 根据权利要求2所述的热收缩性多层膜,其中,

所述环状烯烃共聚物含有玻璃化转变温度为 $50 \sim 68^{\circ}\text{C}$ 的环状烯烃共聚物和玻璃化转变温度为 $-10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 的环状烯烃共聚物中的任一者或两者。

4. 根据权利要求1所述的热收缩性多层膜,其中,

所述中间层(b)的阻气性树脂包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物部分皂化物和乙醇酸聚合物树脂或乙醇酸共聚物树脂构成的组中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的热收缩性多层膜,其中,

横向(TD)的拉伸弹性模量为 $200 \sim 600\text{MPa}$ 。

6. 一种热收缩性多层膜的制造方法,所述制造方法是如权利要求1~4中任一项所述的热收缩性多层膜的制造方法,

TD方向即将拉伸前部分的树脂的表面温度为 $75 \sim 90^{\circ}\text{C}$,

吹胀膜泡的下部肩形成部处的树脂的表面温度比所述TD方向即将拉伸前部分处的树脂的表面温度低 $5 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 的范围。

热收缩性多层膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含聚烯烃系树脂的热收缩性多层膜及其制造方法。

背景技术

[0002] 用于包装火腿、香肠、其他食品的热收缩性膜具有用于包装内容物的密封性、用于保护内容物的机械特性、用于保持新鲜度的阻气性、用于保持良好外观的收缩性等多种要求特性,为了满足这些,广泛使用多种树脂的层叠膜(例如参照专利文献1~3)。

[0003] 如专利文献1所述,这样的热收缩性多层膜在多数情况下,包含密封性、挤出特性优异的聚烯烃系树脂(以下,有时简记为“PO”)以及机械特性、拉伸性优异的聚酰胺系树脂(以下,有时简记为“PA”)作为主要层。

[0004] 近年来,对包装材料的循环利用的要求提高,例如在作为欧洲联盟的CEFLEX中,提出了使PO为90质量%以上且PA等PO以外的树脂成分分别为5质量%以内的包装材料能进行材料循环利用的准则。在此,材料循环利用是指对塑料类的废物进行破碎、溶解等处理后进行再利用的行为。

[0005] 如上所述的将PO和PA层叠而成的热收缩性多层膜在多数情况下不符合CEFLEX的准则,由于各层的不相容性,即使在使用后进行溶融、混合,进行再成型,也会因层分离而显著损害机械特性、外观,无法得到作为材料循环利用品的实用性能。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2007/094144号

[0009] 专利文献2:日本特表2015-512801号公报

[0010] 专利文献3:国际公开第2013/121874号

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 因此,为了成为适于材料循环利用的材料构成,理想的是,采用尽量提高了PO的比率的构成。但是,在增加PO的比率、减少PA的使用比率的情况下,为了制造热收缩性多层膜而要求的拉伸性、机械特性受损。

[0013] 在此,机械特性主要是指耐针的穿刺的强度,为了抑制在包装带骨肉等具有突起的内容物时产生的针孔而要求的。此外,拉伸性是指例如专利文献2中记载的吹胀(三膜泡工艺)法中的吹胀膜泡(第二膜泡)的稳定制膜性。食用肉包装用途的热收缩性多层膜在多数情况下要求100℃以下的温度下的收缩,为了满足该要求,利用能以低成本得到取向性高的取向膜的吹胀(三膜泡工艺)法进行制膜。

[0014] 专利文献2中公开了使用环状烯烃共聚物(以下有时简记为COC)的热收缩性多层膜,但使用具有 $\phi 2.5$ 顶端的球状球的棒以1mm/分钟的速度进行穿刺试验,该文献的膜具有2~10J/mm($\approx 1 \sim 150$ N/mm)的耐破坏性,但难以说具有足以包装带骨肉等具有突起的内容物

的强度。此外,该文献的膜以包含PA的形态实施,难以说是适于再利用的膜。进而,在该文献中,关于包含COC的膜的材料循环利用性、拉伸性、弹性模量、在密封层中的使用、此时的性能(密封强度/粘连性)没有提及。

[0015] 此外,在利用吹胀(三膜泡工艺)法的制膜中,在不使用PA而仅拉伸PO的情况下,PO若不预热至晶体熔点附近则无法形成膜泡,因此分子链的取向弱,难以得到充分的热收缩性、机械特性。

[0016] 作为不使用PA的以往的热收缩性多层膜的制膜技术,如专利文献3所述,可列举出通过对PO照射电子束来赋予交联结构、利用离聚物。但是,交联的PO在熔融时凝胶化,因此阻碍材料循环利用性,离聚物价格昂贵,因此成本增加,而且与使用PA的情况相比,机械特性差,并且膜的弹性模量低,因此丧失韧性,损害对包装机械的适应性。

[0017] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于,提供一种多层膜,聚烯烃系树脂以80质量%以上构成,并且具有优异的机械特性和热收缩性。

[0018] 技术方案

[0019] 本发明人等发现若为如下热收缩性多层膜则能解决上述问题,所述热收缩性多层膜在多层膜的至少一层中包含环状烯烃共聚物、环状烯烃共聚物在多层膜中所占的质量比例为15质量%以上,从而完成了本发明。

[0020] 本发明的热收缩性多层膜是由包含聚烯烃系树脂的外表面层(a)、包含阻气性树脂的中间层(b)以及包含聚烯烃系树脂的内表面层(c)至少这三层构成的多层膜,在所述多层膜的至少一层中包含环状烯烃共聚物,在将所述多层膜的总质量设为100质量%时,所述聚烯烃系树脂在所述多层膜中所占的质量的比例为80质量%以上,并且,所述环状烯烃共聚物在所述多层膜中所占的质量的比例为15质量%以上。

[0021] 所述外表面层(a)和/或所述内表面层(c)中的聚烯烃系树脂优选包含选自超低密度聚乙烯和直链状低密度聚乙烯构成的组中的至少一种以及环状烯烃共聚物。

[0022] 所述环状烯烃共聚物优选含有玻璃化转变温度为50~68℃的环状烯烃共聚物和玻璃化转变温度为-10~20℃的环状烯烃共聚物中的任一者或两者。

[0023] 所述中间层(b)的阻气性树脂优选包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物部分皂化物和乙醇酸(共)聚合物树脂构成的组中的至少一种。

[0024] 在所述热收缩性多层膜中,横向(TD)拉伸弹性模量优选为200~600MPa。

[0025] 本发明的热收缩性多层膜的制造方法中,TD方向即将拉伸前部分(图1的 α 位置)的树脂的表面温度为75~90℃,吹胀膜泡的下部肩形成部(图1的 β 位置)处的树脂表面温度比所述TD方向即将拉伸前部分处的树脂表面温度低5~30℃的范围。

[0026] 有益效果

[0027] 就本发明的热收缩性多层膜而言,聚烯烃系树脂以80质量%以上构成,并且具有优异的机械特性和热收缩性。因此,可以得到热收缩性多层膜,所述热收缩性多层膜为环境对应型的包装用膜,并且能用作对具有突

[0028] 起那样的内容物也具有耐针孔性的包装材料。

附图说明

[0029] 图1是示意性地表示本发明的热收缩性多层膜的制造装置的图。

具体实施方式

- [0030] 本发明的热收缩性多层膜是由包含聚烯烃系树脂的外表面层(a)、
- [0031] 包含阻气性树脂的中间层(b)以及包含聚烯烃系树脂的内表面层(c)这
- [0032] 至少三层构成的多层膜,在所述多层膜的至少一层中包含环状烯烃共聚
- [0033] 物,在将所述多层膜的总质量设为100质量%时,所述聚烯烃系树脂在所
- [0034] 述多层膜中所占的质量的比例为80质量%以上,并且,所述环状烯烃共
- [0035] 聚物在所述多层膜中所占的质量的比例为15质量%以上。
- [0036] 本发明中所说的烯烃是指 C_nH_{2n} 的式所示的具有双键的烃。此外,环
- [0037] 状烯烃是指具有由碳原子形成的环状结构、且在该环结构中具有碳-碳双
- [0038] 键的烃,该碳-碳双键的数量可以是一个,也可以是多个(其中不含芳香
- [0039] 环)。并且,在本说明书中,将包含50摩尔%以上的由烯烃和/或环状烯
- [0040] 烃衍生的结构单元的均聚物或共聚物定义为聚烯烃系树脂。
- [0041] 本发明的热收缩性多层膜在多层膜的至少一层中包含环状烯烃共聚
- [0042] 物。其中,优选在外表面层(a)和/或内表面层(c)中包含环状烯烃共
- [0043] 聚物,更优选在内表面层(c)中包含环状烯烃共聚物。
- [0044] 就本发明的热收缩性多层膜而言,在将多层膜的总质量设为100质
- [0045] 量%时,从材料循环利用性的观点考虑,聚烯烃系树脂在多层膜中所占的质量的
- [0046] 比例为80质量%以上,优选为90质量%以上,更优选为95质量%
- [0047] 以上。若聚烯烃系树脂的质量比例比上述范围少,则由于与聚烯烃系树脂
- [0048] 以外的成分的不相容性,材料循环利用性受损。PO(聚烯烃系树脂)的
- [0049] 质量比例可以根据以下的计算式来计算。
- [0049] 聚烯烃系树脂的质量比例(质量%) = $100 \times (\text{包含聚烯烃系树脂的层的“密度} \times \text{厚度”的合计}) / (\text{全部层的“密度} \times \text{厚度”的合计})$
- [0050] 在后述的表2中,PO的质量的比例(质量%)记载为“PO质量比
- [0051] (wt%)”。
- [0052] 其中,两种以上树脂混合而成的层的“密度”设为该树脂的密度乘以
- [0053] 该树脂的混合比而得到的密度之和。
- [0054] 就本发明的热收缩性多层膜而言,在将多层膜的总质量设为100质
- [0055] 量%时,环状烯烃共聚物在多层膜中所占的质量的比例为15质量%以上,
- [0056] 优选为15~80质量%,更优选为15~50质量%,最优选为16~29质量%。
- [0057] 若环状烯烃共聚物的质量比例小于15质量%,则拉伸时的抗拉强度不足,
- [0058] 难以稳定地制膜,若环状烯烃共聚物的质量的比例大于80质量%,则存
- [0059] 在损害膜的柔软性的倾向。COC(环状烯烃共聚物)的质量比例可以根据
- [0060] 以下的计算式来计算出。
- [0061] 环状烯烃共聚物的质量比例(%) = $100 \times (\text{包含COC的层的“密度} \times \text{厚度} \times \text{COC混合比”的合计}) / (\text{全部层的“密度} \times \text{厚度”的合计})$
- [0062] 在后述的表2中,COC的质量的比例(质量%)记载为“COC质量
- [0063] 比(wt%)”。
- [0064] 其中,两种以上树脂混合而成的层的“密度”设为该树脂的密度乘以

- [0065] 该树脂的混合比而得到的密度之和。
- [0066] 需要说明的是,本发明中的“拉伸”表示热收缩性膜的制膜中的双
- [0067] 轴拉伸的工序。代表性的双轴拉伸的方法可列举出拉幅法和吹胀法,制作
- [0068] 热收缩性膜的工序不限于这些方法中的任一种方法,但从成本的观点考
- [0069] 虑,特别优选吹胀法。此外,吹胀法分为直接法(直接吹胀)和管状拉伸
- [0070] 法(管状双轴拉伸),所述直接法是向挤出为管状的熔融树脂中直接加入
- [0071] 流体的方法,所述管状拉伸法如专利文献2所述,包括如下工序:将挤出
- [0072] 为管状的熔融树脂暂时冷却固化而形成管状体后,将该管状体加热至适当
- [0073] 的温度,一边向管状体内部加入流体一边沿纵向(MD)和横向(TD)拉
- [0074] 伸的工序,热收缩性膜的制膜方法特别优选管状拉伸法。作为制作热收缩
- [0075] 性膜的工序,通过使用管状拉伸法,与拉幅法、直接法相比,存在拉伸时的应力高的倾向,因此存在能制作收缩率优异的热收缩性膜的倾向。根据制膜工序中形成的膜泡数,有时将管状双轴拉伸分为双膜泡吹胀(双膜泡工艺)和三膜泡吹胀(三膜泡工艺)来称呼。两者的差别是双轴拉伸后的热处理工序的不同,可以使用任一种制膜方法,但从存在热收缩性膜的尺寸稳定性良好的倾向考虑,更优选三膜泡吹胀法。
- [0076] 外表面层(a)包含聚烯烃系树脂作为热塑性树脂,以提供优异的收缩特性、对水蒸气的阻隔性以及材料循环利用适当。
- [0077] 作为外表面层(a)中的PO(聚烯烃系树脂),例如可列举出:乙烯均聚物;丙烯均聚物;VLDPE(超低密度聚乙烯)、LLDPE(直链状低密度聚乙烯)等碳原子数2~8的 α -烯烃的共聚物;丙烯-乙烯共聚物、丙烯-乙烯-丁烯-1共聚物、EVA(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)、EAA(乙烯-丙烯酸共聚物)、EMAA(乙烯-甲基丙烯酸共聚物)、EMA(乙烯-丙烯酸甲酯共聚物)、EEA(乙烯-丙烯酸乙酯共聚物)、EBA(乙烯-丙烯酸丁酯共聚物)等聚烯烃系共聚物,也包含环状烯烃共聚物。这些聚烯烃系树脂可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。其中,特别优选LLDPE或VLDPE,它们包括通过齐格勒-纳塔型反应催化剂制造出的树脂和通过茂金属或单活性中心反应催化剂制造出的树脂。
- [0078] 作为外表面层(a)中的聚烯烃系树脂,可以使用选自VLDPE和LLDPE中的至少一种与COC的混合物。
- [0079] LLDPE或VLDPE的密度优选为 $0.880 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$,更优选为 $0.890 \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ 。此外,LLDPE或VLDPE的熔体流动指数(MI)优选为 $0.5 \sim 7.0 \text{ g/10min}$,更优选为 $1.0 \sim 5.0 \text{ g/10min}$,进一步优选为 $3.2 \sim 4.0 \text{ g/10min}$ 。若MI为 $3.2 \sim 4.0 \text{ g/10min}$,则保持膜的穿刺强度,并且熔融时的流动性也优异,存在能降低膜的厚度不均的倾向。其中一个例子是由Prime Polymer公司以“Evolue”为名出售的商品,在该商品中乙烯以外的 α -烯烃是1-己烯。需要说明的是,MI依据JIS K 7210在 190°C 下测定。
- [0080] 外表面层(a)中的COC是具有由环状烯烃衍生的结构单元和由环状烯烃以外的乙烯等烯烃衍生的结构单元的树脂。
- [0081] 环状烯烃的例子可列举出降冰片烯及其衍生物(例如2-降冰片烯、5-甲基-2-降冰片烯);环戊二烯及其衍生物(例如二环戊二烯、2,3-二氢环戊二烯)等,但不限于此。
- [0082] 环状烯烃以外的烯烃的例子可列举出乙烯、丙烯、丁烯等 α -烯烃等,但不限于此。

[0083] 此外,作为外表面层(a)中的COC,例如可以使用含有60~90摩尔%的由乙烯衍生的结构单元、优选含有65~85摩尔%的由乙烯衍生的结构单元、含有5~45摩尔%的由环状烯烃衍生的结构单元、优选含有10~40摩尔%的由环状烯烃衍生的结构单元的COC。

[0084] 此外,COC的玻璃化转变温度(Tg)根据通过动态粘弹性测定(DMA)的拉伸模式,在升温速度5°C/min、频率62.8rad/sec、应变量0.1%的条件下得到的数据的损耗模量E''的峰值温度来测定,其值优选为50~68°C。若玻璃化转变温度在上述范围内,则在膜的拉伸工序中,通过设为TD方向即将拉伸前部分(吹胀膜泡的下部肩即将形成前部分:图1的 α 的位置)的树脂的表面温度为75~90°C、且吹胀膜泡的下部肩形成部(图1的 β 的位置)处的树脂的表面温度比所述TD方向即将拉伸前部分(图1的 α 的位置)处的树脂的表面温度低5~30°C的范围的条件,对拉伸时吹入管状体内部的流体的内压表现出充分的拉伸应力(抗拉强度),存在能稳定地用三膜泡吹胀法制膜的倾向。若玻璃化转变温度低于50°C,则拉伸时的抗拉强度不足,存在难以稳定制膜的倾向,此外,膜的弹性模量变小,存在内容物填充时的机械适应性差的倾向。此外,若玻璃化转变温度高于68°C,则需要提高拉伸时的树脂温度,取向变小,因此存在热水收缩率变小的倾向。此外,存在穿刺试验时的断裂点伸长率变小的倾向。

[0085] 此外,COC的熔体流动指数(MI)优选为0.5~5.0g/10min,更优选为0.8~4.0g/10min,进一步优选为1.0~3.0g/10min。若MI低于0.5g/10min,则熔融时的流动性恶化,存在膜的厚度不均、生产率受损的倾向,若MI高于5.0g/10min,则用针状的突起对膜进行穿刺时断裂点伸长率有可能恶化。COC例如由Polyplastics公司以“TOPAS”的名称出售。需要说明的是,MI依据JIS K 7210在190°C下测定。

[0086] 外表面层(a)中的聚烯烃系树脂依据JIS K 7121利用DSC(差示扫描量热仪)以升温速度10°C/min得到的熔点优选为80~170°C,更优选为95~160°C。若熔点低于80°C,则多层膜的耐热性不足,容易发生热水收缩时的熔融、热封时对密封底座的粘附这样的问题。另一方面,若熔点高于170°C,则在投入使用后的热收缩性多层膜进行材料循环利用时,存在熔融混炼时的温度变高的倾向,因此循环利用品存在因热劣化而容易带有黄色色调的倾向。

[0087] 本发明中所说的阻气性表示氧气透过的难度,本发明中的阻气性树脂是指在23°C、0%RH下的树脂膜每25 μ m的氧透过度为0.01~300cm³/m²·day·atm,优选为0.05~200cm³/m²·day·atm,最优选为0.1~100cm³/m²·day·atm的树脂。

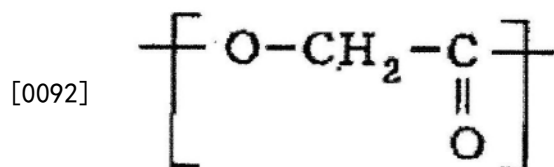
[0088] 中间层(b)中的阻气性树脂可以选自被称为乙烯-乙醇共聚物(以下有时简记为EVOH)的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物部分皂化物、乙醇酸(共)聚合物(以下有时简记为PGA)、偏二氯乙烯共聚物(以下有时简记为PVDC)、聚乙烯醇(PVA)、由间苯二甲胺与己二酸的缩聚反应得到的结晶性聚酰胺(MXD6)、脂肪族聚酰胺(PA)树脂(例如尼龙6等)、非晶质芳香族聚酰胺系树脂(例如尼龙6I-6T等)、聚丙烯腈系共聚物(PAN)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等。中间层(b)优选提供优异的对氧的阻隔性的树脂,以防止被包装物的氧化劣化。

[0089] 作为中间层(b)优选的阻气性树脂为EVOH,特别优选乙烯含有率为20~60摩尔%、优选为30~50摩尔%且皂化度为95%以上的EVOH。若EVOH的乙烯含有率低于上述范围,则存在阻碍拉伸加工性的倾向,若乙烯含有率大于60摩尔%,则存在氧气阻隔性变差的倾向。进而,若EVOH的皂化度小于95%,则存在氧气阻隔性变差的倾向。EVOH例如由Kuraray公司以“EVAL”的名称出售。

[0090] 就作为中间层(b)优选的阻气性树脂而言,存在乙醇酸(共)聚合物树脂。作为乙醇

酸(共)聚合物树脂,例如可列举出聚乙醇酸的均聚物、聚乙醇酸的共聚物。此外,在本发明中,所述乙醇酸(共)聚合物树脂优选由以60质量%以上的比例含有基于下述通式的重复单元的聚乙醇酸形成,更优选由以70质量%以上的比例含有上述重复单元的聚乙醇酸形成,特别优选由以80质量%以上的比例含有上述重复单元的聚乙醇酸形成。若所述聚乙醇酸中的下述通式所示的重复单元小于上述下限,则聚乙醇酸本来具有的结晶性受损,存在得到的热收缩性多层膜的阻气性、耐热性降低的倾向。

[0091] [化学式1]



[0093] 所述乙醇酸(共)聚合物树脂与EVOH、PVDC这样的其它阻气性树脂相比,每单位厚度的氧气透过度低,因此即使进一步减薄中间层(b)的厚度,也可以表现出足以实用的阻气性。其结果是,与增加聚烯烃层的体积比相关,可以期待循环利用性的提高。

[0094] 此外,已知所述乙醇酸(共)聚合物树脂是具有水解性的树脂,通过水解无规地切断分子链而低分子量化,若低分子量化至无法保持强度的程度则崩解,若分子量进一步降低则溶解于水。通过在中间层(b)水解后进行本发明的热收缩性多层膜的循环利用,能以更高的聚烯烃比率进行循环利用,可以期待循环利用性的提高。

[0095] 内表面层(c)包含聚烯烃系树脂作为能密封的热塑性树脂。内表面层(c)优选为在热收缩性多层膜所要求的特性中具备优异的热封性的树脂,更优选除此之外还具备机械特性、收缩特性、对水蒸气的阻隔性以及材料循环利用适应性。

[0096] 用于内表面层(c)的树脂可以选自与外表面层(a)所列举的树脂同样的聚烯烃系树脂中,考虑到热封性,特别优选依据JIS K 7121利用DSC差示扫描量热仪以升温速度10℃/min得到的熔点为80~150℃、优选为95~130℃的树脂。若膜的熔点低于80℃,则容易引起内表面层(c)之间的粘着(粘连),若膜的熔点高于150℃,则能密封的温度变高,此外,存在阻碍三膜泡吹胀中的拉伸性的倾向。此外,可以在不阻碍膜的透明性的范围内加入润滑剂等添加剂。

[0097] 作为内表面层(c)中的聚烯烃系树脂,为了抑制内表面层(c)之间的粘着(粘连),可以使用选自VLDPE和LLDPE中的至少一种与COC的混合物。混合物中的COC的质量比率(混合比例)优选为1~70质量%,更优选为20~60质量%,进一步优选为40~50质量%。若COC的质量少于1质量%,则存在缺乏粘着抑制效果的倾向,若COC的质量多于70质量%,则存在热封性降低的倾向。

[0098] 用于内表面层(c)的COC可以选自与外表面层(a)所列举的COC同样的COC中,例如可以使用玻璃化转变温度为50~68℃的COC。此外,为了提高内表面层(c)的低温下的热封性,也可以进一步混合玻璃化转变温度为0~10℃的COC。即,可以使用玻璃化转变温度为50~68℃的COC和玻璃化转变温度为-10~20℃的COC中的任一者或两者。在将构成内表面层(c)的树脂设为100质量%时,玻璃化转变温度为0~10℃的COC的质量比率(混合比例)优选为5~30质量%,更优选为10~20质量%。若玻璃化转变温度为0~10℃的COC少于5质量%,则存在低温热封性的改善效果不足的倾向,若玻璃化转变温度为0~10℃的COC多于30质

量%，则存在粘连的抑制效果降低的倾向。

[0099] 本发明的热收缩性多层膜包括上述的包含聚烯烃树脂的外表面层(a)、包含阻气树脂的中间层(b)以及包含聚烯烃系树脂的内表面层(c)作为必须的构成层,但除此之外,也可以出于改善多层膜的功能性或加工性等目的,根据需要在包含阻气性树脂中间层(b)以外的中间层包括多个其它层(z)。作为这样的其他层(z)的例子,优选包含所述聚烯烃系树脂的层。此外,在各层间的粘接力不充分的情况下等,可以设置粘接性树脂层。

[0100] 所述粘接性树脂层可以根据需要在各层间设置。作为粘接性树脂,可以使用EVA、EEA、酸改性聚烯烃(烯烃类的均聚物或者共聚物等与马来酸、富马酸等不饱和羧酸、酸酐、酯或金属盐等的反应物等,例如酸改性VLDPE、酸改性LLDPE、酸改性EVA)等。作为优选的粘接性树脂,可列举出由马来酸等酸、或这些的酸酐等改性后的烯烃系树脂。

[0101] 其它层(z)所选择的热塑性树脂的熔点优选为40~170℃,更优选为50~160℃。若熔点低于40℃,则存在多层膜的耐热性恶化的倾向,若熔点高于170℃,则在对使用后的热收缩性多层膜进行材料循环利用时,存在熔融混炼时的温度变高的倾向,因此循环利用品存在因热劣化而容易带有黄色色调的倾向。

[0102] 此外,可以在上述的层构成中,向任意层中添加有机润滑剂、无机润滑剂(抗粘连剂)和/或抗静电剂。

[0103] 为了改善膜制造时的膜的滑动性、二次加工时的制袋性以及内容物填充时的包装机械适应性等,其中优选在所述内表面层(c)或所述外表面层(a)中包含有机和/或无机的润滑剂。进而,可以根据需要在膜的内外表面进行玉米淀粉等的撒粉。

[0104] 作为有机润滑剂,可列举出烃系润滑剂、脂肪酸系润滑剂、脂肪酸酰胺系润滑剂、酯系润滑剂、金属皂类等。有机润滑剂可以为液体状也可以为固体状。在这些润滑剂中,从与聚烯烃树脂的相容性优异的观点考虑,优选使用脂肪酸酰胺系润滑剂、金属皂类。有机润滑剂优选在期望的层中以0.1~0.2质量%的比例使用。

[0105] 作为无机润滑剂(抗粘连剂),可以使用出于抑制膜之间的粘着的目的而添加至树脂中的公知的无机系的填充剂,例如滑石、硅藻土、二氧化硅、沸石、碳酸钙、硅铝酸盐等。从折射率、分散性的观点考虑,优选使用例如二氧化硅、硅铝酸盐、沸石等。

[0106] 此外,无机润滑剂的通过库尔特计数法测定的中值体积平均粒径D50优选为0.5~10μm,进一步优选为1~7μm。对于具有所述平均粒径的无机润滑剂,更优选使用除去了粒径超过10μm的部分的无机润滑剂。无机润滑剂的添加量在期望的层中例如为0.05~2质量%以下,特别优选为0.1~1质量%。

[0107] 有机或无机的润滑剂均优选以在构成期望的层的树脂类或与其亲和性的树脂中以例如1~10质量%左右的浓度包含润滑剂的母料的形式添加至期望的树脂层中。

[0108] 作为抗静电剂,优选使用表面活性剂。作为表面活性剂,可以使用阴离子活性剂、阳离子活性剂、非离子活性剂、两性活性剂以及它们的混合物。抗静电剂可以根据需要相对于应添加的层的树脂以0.05~2质量%的比例添加。

[0109] 就本发明的热收缩性多层膜而言,理想的是,通过将上述各层层叠并进行拉伸,最终形成厚度为10~150μm、特别是30~120μm的范围的膜。

[0110] 更详细而言,所述外表面层(a)的厚度例如为0.5~50μm,优选为0.5~30μm,更优选为0.5~20μm。

[0111] 此外,所述中间层(b)的厚度为 $0.5 \sim 30\mu\text{m}$,特别优选为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 。若由阻气性树脂构成的中间层(b)的厚度比 $0.5\mu\text{m}$ 薄,则存在氧阻隔的改善效果不足的倾向,若由阻气性树脂构成的中间层(b)的厚度比 $30\mu\text{m}$ 厚,则存在多层膜的拉伸加工变得困难,并且阻碍材料循环利用性。

[0112] 此外,为了对多层膜赋予所需要的充分的密封强度,所述内表面层(c)的厚度优选为 $0.5 \sim 50\mu\text{m}$,更优选为 $1 \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0113] 此外,粘接性树脂层可以设置多个,各层的厚度优选为 $0.5 \sim 15\mu\text{m}$ 。

[0114] 需要说明的是,在上述中间层(b)中使用乙醇酸(共)聚合物树脂的情况下,从氧气阻隔性优异的方面考虑,中间层(b)可以为 $0.1 \sim 30\mu\text{m}$ 的厚度,优选为 $0.2 \sim 10\mu\text{m}$ 的厚度。

[0115] 本发明中使用的热收缩性多层膜的氧气透过度(O_2TR)依据JIS K7126,使用氧透过度试验器(MOCON公司制,“OX-TRAN 2/20”)在温度 23°C 、两侧的相对湿度80%的条件下测定。例如,在包装生肉的情况下,热收缩性多层膜的氧气透过度优选为 $1 \sim 100\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$,更优选为 $1 \sim 80\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$,特别优选为 $1 \sim 60\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。若氧气透过度超过 $100\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$,则由于氧化劣化,保存性降低,在包装生肉的情况下,存在无法在 5°C 以下的条件下保存40天的倾向。

[0116] 本发明的热收缩性多层膜在 23°C 、50%RH的气氛下,使用具有曲率半径为 0.5mm 的半球状顶端部的穿刺用针,以 $50\text{mm}/\text{min}$ 的速度从固定后的试样的内表面层穿刺,直至断裂为止的最大点的测定值(N)除以厚度(μm)而得到的值(每单位厚度的穿刺强度)优选为 $0.20 \sim 0.50\text{N}/\mu\text{m}$,更优选为 $0.22 \sim 0.45\text{N}/\mu\text{m}$,最优选为 $0.30 \sim 0.40\text{N}/\mu\text{m}$ 。在所述穿刺强度小于 $0.20\text{N}/\mu\text{m}$ 的情况下,特别是在流通包装有带骨肉等突起、硬食品的包装体的情况下,为了抑制由下落等冲击引起的破袋、针孔的产生,存在需要更大厚度的倾向,从成本、制膜性的观点考虑不优选。在所述穿刺强度大于 $0.50\text{N}/\mu\text{m}$ 的情况下,所述膜的刚性变高,因此,存在使用了上述膜的二次加工时的制袋性以及内容物填充时的包装体的开封性变差的倾向,从这样的作业性的观点考虑不优选。

[0117] 本发明的热收缩性多层膜优选在温度 80°C 的热水中浸渍10秒后的膜的热收缩率在MD(纵向)/TD(横向)任意方向上为40%~60%,优选为43%~55%。在热水收缩率低于40%的情况下,根据被包装体的大小或形状,存在包装无法与内容物紧密配合、无法进行漂亮的包装的倾向。此外,在热水收缩率大于60%的情况下,过度紧固内容物,例如在食用肉的包装时,存在容易出现滴液(血液)的倾向。

[0118] 本发明的热收缩性多层膜的TD方向的拉伸弹性模量优选为 $200 \sim 600\text{MPa}$,更优选为 $300 \sim 550\text{MPa}$ 。在弹性模量低于 200MPa 的情况下,存在内容物填充时的机械适应性差的倾向,在弹性模量大于 600MPa 的情况下,存在膜硬且对内容物的追随性差的倾向。在本说明书中,TD方向的拉伸弹性模量是通过后述的实施例中记载的方法测定的值。

[0119] 在本发明的热收缩性多层膜包含聚酰胺系树脂的情况下,由于与聚烯烃系树脂的不相容性,材料循环利用性不足。根据上述理由,在包含聚酰胺系树脂的情况下,在将全部层的总厚度设为100%时,包含聚酰胺的层的厚度在全部层中所占的比例优选小于10%,更优选小于5%,进一步优选小于2%。聚酰胺阻碍热水收缩,因此在包含聚酰胺的层的厚度在全部层中所占的比例为10%以上的情况下,存在难以使在温度 80°C 的热水中浸渍10秒后的膜的MD(纵向)或TD(横向)的热水收缩率为40%以上的倾向。

[0120] 作为聚酰胺系树脂,优选使用脂肪族聚酰胺系树脂、非晶质芳香族聚酰胺系树脂。作为脂肪族聚酰胺类树脂,优选使用聚酰胺6(尼龙6)聚合物、聚酰胺6-66(尼龙6-66)共聚物、聚酰胺6-69(尼龙6-69)共聚物、聚酰胺6-12(尼龙6-12)共聚物、聚酰胺6-66-12(尼龙6-66-12)共聚物。作为非晶质芳香族聚酰胺系树脂,例如使用与以间苯二甲酸和对苯二甲酸为主要酸成分的脂肪族二胺的缩聚物。作为酸成分,优选使用包含间苯二甲酸成分40mol%以上且98mol%以下以及对苯二甲酸成分2mol%以上且60mol%以下的混合物。特别是从通用性的观点考虑,优选使用脂肪族二胺由六亚甲基单独构成的、俗称为尼龙6I-6T(Ny6I-6T)的非晶质尼龙共聚物。

[0121] 在本发明的热收缩性多层膜包含聚酯系树脂的情况下,由于与聚烯烃系树脂的不相容性,材料循环利用性不足。根据上述理由,在包含聚酯系树脂的情况下,在将全部层的总厚度设为100%时,包含聚酯的层的厚度在全部层中所占的比例优选小于10%,更优选小于5%,进一步优选小于2%。若聚酯系树脂的比例为10%以上,则在为了材料循环利用而对热收缩性多层膜进行熔融混炼时,由于与聚烯烃的不相容性,存在循环利用片的雾度值和内部雾度值增加的倾向。

[0122] 作为聚酯系树脂,例如使用脂肪族聚酯系树脂和芳香族聚酯系树脂,作为用于该聚酯系树脂的二羧酸成分,只要是能通过通常的制造方法来得到聚酯的二羧酸成分即可,例如可列举出:对苯二甲酸、间苯二甲酸、由不饱和脂肪酸的二聚体构成的二聚酸、己二酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、5-叔丁基间苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基醚二羧酸、环己烷二羧酸等,可以使用两种以上。此外,作为用于聚酯系树脂的二醇成分,只要是能通过通常的制造方法来得到聚酯的二醇成分即可,例如,可列举出乙二醇、丙二醇、四亚甲基二醇、新戊二醇、己二醇、二乙二醇、聚亚烷基二醇、1,4-环己烷二甲醇、2-烷基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等,可以使用两种以上。

[0123] 本发明的热收缩性多层膜优选不含离聚物和电子束交联层。离聚物从成本的观点考虑不优选,此外,存在每单位厚度的穿刺强度、弹性模量降低的倾向,电子束交联层在熔融时凝胶化,因此存在阻碍材料循环利用性的倾向。

[0124] 在本发明的热收缩性多层膜包含离聚物树脂的情况下,从成本和每单位厚度的穿刺强度的观点考虑,在将全部层的总厚度设为100%时,包含离聚物的层的厚度在全部层中所占的比例优选小于20%,更优选小于10%,最优选小于5%。若离聚物树脂为20%以上,则每单位厚度的穿刺强度变小,因此在流通包装有突起、硬食品的包装体的情况下,为了抑制由下落等冲击引起的破袋、针孔的产生,存在需要更大厚度的倾向,从成本和制膜性的观点考虑不优选。

[0125] 作为离聚物树脂,可列举出:使用乙烯-不饱和羧酸共聚物或乙烯-烯属不饱和羧酸-烯属不饱和羧酸酯三元共聚物(优选乙烯-烯属不饱和羧酸-烯属不饱和羧酸酯三元共聚物)作为基本聚合物,并用阳离子中和这些共聚物中的羧基而得到的树脂。作为所述不饱和羧酸,优选甲基丙烯酸、丙烯酸,作为不饱和羧酸酯,优选甲基丙烯酸或丙烯酸的碳原子数1~6的烷基酯。此外,作为上述三元共聚物,优选乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸异丁酯等乙烯-甲基丙烯酸(或丙烯酸)-甲基丙烯酸烷基酯(或丙烯酸烷基酯)。

[0126] 作为所述阳离子,可列举出: Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Cs^+ 、 Ag^+ 、 Hg^+ 、 Cu^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Be^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Y^{3+} 等金属离子、有机胺等。这些

阳离子中,优选 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 。

[0127] 本发明的热收缩性多层膜的特征在于,在为了再利用而对其回收物进行熔融成型时,抑制树脂的劣化(分解/凝胶化)、由层分离引起的外观的恶化,材料循环利用性优异。

[0128] 就本发明的热收缩性多层膜而言,在将膜保持原样地在熔融混炼机内混炼后,使用压力机在 $150\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力下片成型为 $70\sim 120\mu\text{m}$ 的厚度,该片的雾度(雾度值)以片厚度每 $100\mu\text{m}$ 的值(HA)计优选为 $1\%\sim 85\%$,更优选为 $1\%\sim 80\%$ 。本发明中的雾度值(HA)优选较小,在雾度值(HA)大于 85% 的情况下,损害材料循环利用品的外观。

[0129] 进而,就本发明的热收缩性多层膜而言,将膜保持原样地在熔融混炼机内混炼后,使用压力机在 $150\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力下片成型为 $70\sim 120\mu\text{m}$ 的厚度,该片的内部雾度值以片厚度每 $100\mu\text{m}$ 的值(HI)计优选为 $1\%\sim 80\%$,更优选为 $1\%\sim 75\%$ 。在本发明中的内部雾度值(HI)大于 80% 的情况下,片所含的树脂的相容性可能显著差,存在机械特性差的倾向。

[0130] 进而,就本发明的热收缩性多层膜而言,理想的是,将膜保持原样地在熔融混炼机内混炼后,使用压力机在 $150\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力下片成型为 $70\sim 120\mu\text{m}$ 的厚度,该片的黄色色调(b^*)值以片厚度每 $100\mu\text{m}$ 的值(BY)计为 $1\sim 10$,更优选为 $1\sim 8$,最优选为 $1\sim 6$ 。本发明中的 b^* 值(BY)优选较小,存在数值越大树脂越分解的倾向,在 b^* 值(BY)大于 10 的情况下,损害材料循环利用品的外观。

[0131] 需要说明的是,将膜保持原样地在熔融混炼机内混炼后,进行片成型,

[0132] 测定雾度(雾度值)、内部雾度值以及黄色色调(b^*)值的方法可列举出

[0133] 后述的实施例中记载的方法。

[0134] 需要说明的是,片厚度每 $100\mu\text{m}$ 的雾度值(HA)、内部雾度值(HI)、

[0135] b^* 值(BY)可以根据以下的计算式计算。

[0136] 每 $100\mu\text{m}$ 的雾度值(HA) = 雾度值的测定值 $\times$ 测定出的片厚度(μm)/ 100 每 $100\mu\text{m}$ 的内部雾度值(HI) = 内部雾度值的测定值 $\times$ 测定出的片厚度(μm)/ 100 每 $100\mu\text{m}$ 的 b^* 值(BY) = b^* 值的测定值 $\times$ 测定出的片厚度(μm)/ 100

[0137] 接着示出本发明的热收缩性多层膜的层构成的优选方案的例子。不

[0138] 过,这些只不过是示例,本发明并不限定于此。此外,COC2是指与

[0139] COC不同种类的COC。

[0140] (1) LLDPE+COC/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE。

[0141] (2) LLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE+COC。

[0142] (3) LLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE+COC+COC2。

[0143] (4) LLDPE+COC/粘接性树脂/LLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE。

[0144] (5) LLDPE/粘接性树脂/LLDPE+COC/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE。

[0145] (6) LLDPE/粘接性树脂/LLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE+COC。

[0146] (7) LLDPE/粘接性树脂/LLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE+COC+COC2。

[0147] (8) LLDPE+COC/粘接性树脂/LLDPE+COC/粘接性树脂/EVOH/粘

[0148] 接性树脂/LLDPE。

[0149] (9) VLDPE+COC/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE。

- [0152] (10) VLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE+COC。
- [0153] (11) VLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE+COC+COC2。
- [0154] (12) VLDPE+COC/粘接性树脂/VLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE。
- [0155] (13) VLDPE/粘接性树脂/VLDPE+COC/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE。
- [0156] (14) VLDPE/粘接性树脂/VLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE+COC。
- [0157] (15) VLDPE/粘接性树脂/VLDPE/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE+COC+COC2。
- [0158] (16) VLDPE+COC/粘接性树脂/VLDPE+COC/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE。
- [0159] (17) LLDPE+COC/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE。
- [0160] (18) LLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE+COC。
- [0161] (19) LLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/LLDPE+COC+COC2。
- [0162] (20) VLDPE+COC/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE。
- [0163] (21) VLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE+COC。
- [0164] (22) VLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/EVOH/粘接性树脂/VLDPE+COC+COC2。
- [0165] (23) LLDPE/粘接性树脂/LLDPE+COC/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE+COC
- [0166] (24) LLDPE+COC/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE。
- [0167] (25) LLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE+COC。
- [0168] (26) LLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE+COC+COC2。
- [0169] (27) LLDPE+COC/粘接性树脂/LLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE。
- [0170] (28) LLDPE/粘接性树脂/LLDPE+COC/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE。
- [0171] (29) LLDPE/粘接性树脂/LLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE+COC。
- [0172] (30) LLDPE/粘接性树脂/LLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE+COC+COC2。
- [0173] (31) LLDPE+COC/粘接性树脂/LLDPE+COC/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE。
- [0174] (32) VLDPE+COC/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE。
- [0175] (33) VLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE+COC。
- [0176] (34) VLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE+COC+COC2。
- [0177] (35) VLDPE+COC/粘接性树脂/VLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE。
- [0178] (36) VLDPE/粘接性树脂/VLDPE+COC/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE。
- [0179] (37) VLDPE/粘接性树脂/VLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE+COC。
- [0180] (38) VLDPE/粘接性树脂/VLDPE/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE+COC+COC2。
- [0181] (39) VLDPE+COC/粘接性树脂/VLDPE+COC/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE。
- [0182] (40) LLDPE+COC/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE。
- [0183] (41) LLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE+COC。
- [0184] (42) LLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/LLDPE+COC+COC2。
- [0185] (43) VLDPE+COC/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE。
- [0186] (44) VLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE+COC。
- [0187] (45) VLDPE/粘接性树脂/EVA/粘接性树脂/PGA/粘接性树脂/VLDPE+COC+COC2。
- [0188] 本发明的热收缩性多层膜例如可以通过包括如下工序的方法来制造,将熔融的树脂共挤出为管状,形成由包含聚烯烃系树脂的外表面层(a)、包含阻气性树脂的中间层(b)以及包含聚烯烃系树脂的内表面层(c)至少这三层构成的管状体的工序;将管状体冷却至

所述树脂的熔点以下,然后将管状体再加热至所述树脂的熔点以下的温度,一边向管状体的内部加入流体一边沿纵向(MD)将管状体拉出,并且沿纵向和横向(TD)拉伸而形成双轴拉伸膜的工序;以及接着,将双轴拉伸膜折叠,然后一边向双轴拉伸膜的内部加入流体,一边从双轴拉伸膜的外表面侧进行热处理,与热处理同时沿纵向和横向进行松弛(收缩)处理的工序。

[0189] 在形成所述双轴拉伸膜的工序中,优选TD方向即将拉伸前部分(图1的 α 位置)的管状体的树脂的表面温度为75~90℃,吹胀膜泡的下部肩形成部(图1的 β 位置)处的树脂的表面温度比所述TD方向即将拉伸前部分处的树脂的表面温度低5~30℃的范围。

[0190] 更具体而言,本发明的热收缩性多层膜例如可以使用图1中示出的装置来制造。在图1中示出的装置中,例如,从与构成多层膜的层叠树脂种类数对应的台数(仅图示一台)的挤出机1经由环形模头2根据需要内封以大豆油、甘油的脂肪酸酯、丙二醇等为代表的开封剂,并且共挤出具有外表面层、中间层以及内表面层的管状体(型坯)3,通过水浴4将刚共挤出后的熔融管状体3冷却至占各层的主要的树脂的熔点以下,优选为20℃以下,进一步优选为15℃以下,并且利用压紧辊5制成扁平并进行牵拉。

[0191] 接着,在被牵拉出的扁平体3a(多层膜),根据需要内封以大豆油、甘油的脂肪酸酯、丙二醇等为代表的开封剂,并且将扁平体3a导入至占各层的主要的树脂的熔点以下的例如75~95℃的温水浴6中,将被加热后的扁平体3b向上方拉出。

[0192] 然后,通过导入至一对压紧辊7和压紧辊8间的流体空气,由扁平体3b形成膜泡状的管状体3c,一边利用从10~30℃、5~20m/s的空冷装置吹出的冷却介质进行冷却,一边在机械方向(纵向,MD)和与机械方向垂直的方向(横向,TD)同时进行双轴拉伸。

[0193] 此时,TD方向即将拉伸前部分(图1的 α 位置)的管状体3c的表面温度在用红外线热像仪(Teledyne FLIR LLC“FLIR E4”)、将放射率设定为0.83的计测中优选为75~90℃,更优选为80~88℃。在所述TD方向即将拉伸前部分的表面温度低于75℃的情况下,管状体3c的屈服点应力大,因此内封的流体空气的内压变高,因此存在难以拉伸的倾向,在所述TD方向即将拉伸前部分的表面温度高于90℃的情况下,存在难以停止TD方向的拉伸的倾向。

[0194] 此外,管状体3c的下部肩形成部(图1的 β 的位置)的表面温度优选比所述TD方向即将拉伸前部分(图1的 α 的位置)的温度冷却5~30℃的范围,更优选比所述TD方向即将拉伸前部分(图1的 α 的位置)冷却10~20℃的范围。在管状体3c的下部肩形成部(图1的 β 的位置)的表面温度比所述TD方向即将拉伸前部分(图1的 α 的位置)冷却小于5℃的情况下,存在管状体3c容易破裂的倾向,在大于30℃的情况下,存在管状体3c的宽度变小的倾向。

[0195] 拉伸倍率基于下述式计算,双向均优选为2.0~4.0倍,更优选为2.5~3.5倍,特别优选为2.8~3.5倍。

[0196] 式1:纵向(MD)拉伸倍率=压紧辊8的牵拉速度/压紧辊7的牵拉速度
式2:横向(TD)拉伸倍率=扁平体3d的宽度/扁平体3b的宽度

[0197] 接着,将拉伸后的扁平体3d向下方拉出,通过导入至一对压紧辊10和压紧辊11间的流体空气,由扁平体3d再次形成膜泡状的管状体3e,保持于热处理筒12中。然后,从该热处理筒12的吹出口13单独地吹送蒸汽或一并吹送空气和蒸汽,将热处理中的管状体3e优选在50℃以上且100℃以下,更优选在60℃以上且95℃以下,进行优选1秒以上且20秒以下,更优选1.5秒以上且10秒以下左右的热处理。

- [0198] 然后,使热处理中的管状体3e以在纵向(MD)和横向(TD)上松
- [0199] 弛率成为2%以上且40%以下,优选成为5%以上且30%以下的方式进行
- [0200] 松弛(收缩)。双向的松弛率基于下式来计算。
- [0201] 式3:纵向(MD)松弛率 $= (1 - (\text{辊11的牵拉速度} / \text{辊10的牵拉速度})) \times 100 (\%)$ 式4:
- 横向(TD)松弛率 $= (1 - (\text{扁平体3f的宽度} / \text{扁平体3d的宽度})) \times 100 (\%)$
- [0202] 这样的松弛热处理后的扁平体3f相当于本发明的热收缩性多层膜,
- [0203] 被卷取于卷取辊14。
- [0204] 实施例
- [0205] 以下,基于实施例和比较例更具体地对本发明进行说明,但本发明并
- [0206] 不限于以下实施例。
- [0207] 将在实施例和比较例中使用的树脂与其简称一同汇总示于下述表1。
- [0208] 需要说明的是,备注栏的○是指本说明书中的聚烯烃系树脂。
- [0209] [表1]

简称	树脂	等级	制造商	密度	备注	
LLDP E1	直链状低密度聚乙烯	Evolue SP0540	(株) Prime Polymer	0.903g/cm ³	MI3.8g/10min	○
LLDP E2	直链状低密度聚乙烯	Evolue SP0510	(株) Prime Polymer	0.903g/cm ³	MI1.2g/10min	○
MA-g- PE	酸改性聚乙烯	Admer SF730	三井化学(株)	0.9g/cm ³	-	○
[0210] EVA1	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	ULTRACENE 636	TOSOH(株)	0.94g/cm ³	-	○
EVOH	乙烯-乙烯醇共聚物	Eval G156B	(株) Kuraray	1.12g/cm ³	-	
COC1	环状烯烃共聚物	TOPAS 9506F-500	Polyplastics(株)	1.01g/cm ³	Tg65℃	○
COC2	环状烯烃共聚物	TOPAS E-140	Polyplastics(株)	1.01g/cm ³	Tg6℃	○
Co-PE T	聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物	BELLPET IFG-8L	(株) Bell Polyester Products	1.34g/cm ³	-	
PA6	聚酰胺 6	Ultramid B40L	BASF	1.12g/cm ³	-	
A-PA	聚酰胺 6I-6T	Selar PA3426	DuPont	1.18g/cm ³	-	
[0211] VLDP E	超低密度聚乙烯	Attane 4607GC	DOW	0.904g/cm ³	-	○
EMA	乙烯-丙烯酸乙酯共聚物	DPDJ6182	Nippon Unicar(株)	0.93g/cm ³	-	○
PVDC	偏氟乙烯共聚物	FB-2	(株) KUREHA	1.7g/cm ³	-	
EVA2	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	Polene8038	TPI	0.94g/cm ³	-	○
EVA3	乙烯-乙酸乙烯酯共聚物	ULTRACENE 540	TOSOH(株)	0.94g/cm ³	-	○
PGA	乙醇酸(共)聚合物树脂	Kuredux 100R50	(株) KUREHA	1.5g/cm ³	-	

- [0212] (实施例1)
- [0213] 使用吹胀装置,以层构成从外侧向内侧为LLDPE1/MA-g-PE/EVA1/MA-g-PE/EVOH/

MA-g-PE/LLDPE1+COC1 (50质量%+50质量%)的方式,用多个挤出机分别挤出各树脂,将熔融的树脂导入至环形模头,在此以成为上述层构成的方式进行熔融接合、共挤出。将从模头出口流出的熔融管状体在水浴中骤冷至10~25℃,制成扁平宽157mm、厚度270μm的扁平体。接着,使扁平体通过控制为90℃±5℃的温水浴中后,制成膜泡形状的管状体膜,一边利用从20℃、15m/s的空冷吹出的冷却介质进行冷却,一边通过吹胀法在纵向(MD)上以2.4倍的拉伸倍率、在横向(TD)上以2.8倍的拉伸倍率同时进行双轴拉伸。此时,TD方向即将拉伸前部分(图1的α位置)的管状体的表面温度为80℃,管状体的下部肩(图1的β位置)的温度为65℃,是比所述TD方向即将拉伸前部分的表面温度低15℃的值。接着,通过360℃的IR热处理加热器一边使该双轴拉伸膜在纵向松弛(收缩)3%、在横向松弛(收缩)6%一边进行热处理,制造出双轴拉伸膜(热收缩性多层膜)。将所得到的双轴拉伸膜的层构成、整体和各层的厚度(μm)、聚烯烃系树脂和环状烯烃共聚物在整体中所占的质量比例、能否利用吹胀法拉伸与其他实施例和比较例的这些内容一起汇总示于表2。需要说明的是,比较例3的“※”是指电子束交联层,“能否拉伸”的“O”和“×”分别是指能拉伸和不能拉伸。

[0214] 在此,举例示出表2中记载的实施例1的“PO质量比(wt%)”和“COC质量比(wt%)”的算术计算方法。

[0215] “PO质量比(wt%)”: $95 \approx (100 \times (0.903 \times 1.4 + 0.9 \times 1.0 + 0.94 \times 20.0 + 0.9 \times 1.0 + 0.9 \times 1.0 + (0.903 \times 0.5 + 1.01 \times 0.5) \times 12.0)) / (0.903 \times 1.4 + 0.9 \times 1.0 + 0.94 \times 20.0 + 0.9 \times 1.0 + 1.12 \times 1.6 + 0.9 \times 1.0 + (0.903 \times 0.5 + 1.01 \times 0.5) \times 12.0))$

[0217] “COC质量比(wt%)”: $16 \approx (100 \times (0.903 \times 0.5 + 1.01 \times 0.5) \times 12.0 \times 0.5) / ((0.903 \times 1.4 + 0.9 \times 1.0 + 0.94 \times 20.0 + 0.9 \times 1.0 + 1.12 \times 1.6 + 0.9 \times 1.0 + (0.903 \times 0.5 + 1.01 \times 0.5) \times 12.0))$

[0219] (实施例2~5、比较例1)

[0220] 将层构成如表2所述地进行变更,除此以外,与实施例1同样地得

[0221] 到了各种双轴拉伸膜(热收缩性多层膜)。需要说明的是,对于比较例1,

[0222] 无法通过吹胀法进行双轴拉伸,无法得到双轴拉伸膜(热收缩性多层膜)。

[0223] (比较例2)

[0224] 使用吹胀装置,以层构成从外侧向内侧为Co-PET/MA-g-PE/PA6+A-PA

[0225] (85质量%+15质量%)/EVOH/MA-g-PE/VLDPE的方式,用多个挤出机分

[0226] 别挤出各树脂,将熔融的树脂导入至环形模头,在此以成为上述层构成的方式进行熔融接合、共挤出。将从模头出口流出的熔融管状体在水浴中骤

[0227] 冷至20℃,制成膜状的扁平体。接着,使扁平体通过87℃的温水浴中后,

[0228] 制成膜泡形状的管状体膜,一边利用22℃的空冷进行冷却,一边通过吹胀

[0229] 法在纵向(MD)上以3.0倍的拉伸倍率、在横向(TD)上以3.1倍的拉伸

[0230] 倍率同时进行双轴拉伸。接着,将该双轴拉伸膜导入至具有约2m的筒长的热处理塔中,制成膜泡形状的管状体膜,利用由擦拭出口吹出的蒸汽加热

[0231] 至70℃,一边使其在纵向松弛(收缩)6%、在横向上松弛(收缩)6%一边

[0232] 进行热处理,制造出双轴拉伸膜(热收缩性多层膜)。

[0233] (比较例3)

[0234] 使用吹胀装置,以层构成从外侧向内侧为

[0235] VLDPE/EVA2/EMA/PVDC/EMA/EVA2/EVA3的方式,用多个挤出机分别

[0236] 挤出各树脂,将熔融的树脂导入至环形模头,在此以成为上述层构成的方

[0237] 式进行熔融接合、共挤出。将从模头出口流出的熔融管状体在水浴中骤冷

[0238] 至12℃,制成扁平体。接着,在加速电压300keV的电子束照射装置中,从扁平体的外侧对该扁平体进行电子束照射,提供80千戈瑞的照射剂量。接着,使其通过82℃的温水浴中后,制成膜泡形状的管状体膜,一边利用15℃以上且20℃以下的空冷进行冷却,一边通过吹胀法在纵向(MD)上以3.1倍的拉伸倍率、在横向(TD)上以3.0倍的拉伸倍率同时进行双轴拉伸,制造出双轴拉伸膜(热收缩性多层膜)。

[0239] <热收缩性多层膜的评价>

[0240] 通过以下的方法,对实施例和比较例中得到的热收缩性多层膜的穿刺强度、热水收缩率、拉伸弹性模量、以及材料循环利用性。穿刺强度从膜的内表面层侧进行测定。将通过测定得到的数值示于表2。

[0241] (1) 穿刺强度

[0242] 依据JIS Z 1707,在23℃、50%RH的气氛下,使用装配有具有曲率半径为0.5mm的半球状顶端部的穿刺用针的TENSILON万能材料试验机(ORIENTEC公司制“RTC-1210型”),将该穿刺针以50mm/min的速度从固定后的试样的内表面层穿刺,将直至断裂为止的最大点的测定值(N)除以厚度(μm)而得到的值作为从内表面层侧的穿刺强度。

[0243] (2) 热水收缩率

[0244] 将在膜的机械方向(纵向,MD)和与机械方向垂直的方向(横向,TD)以10cm的距离标注有标记的膜试样在调整为80℃的热水中浸渍10秒后取出,立即用常温(25±5℃)的水进行冷却。然后,测定标注有标记的距离,对于纵向和横向,分别以百分率表示从10cm的减少值相对于原长10cm的比例。对一个试样进行五次试验,对纵向(MD)和横向(TD)分别求出平均值,作为热水收缩率。

[0245] (3) 拉伸弹性模量

[0246] 依据JIS K 7127,在23℃、50%RH的气氛下,将宽20mm、长130mm的长条状的膜试样以卡盘间为100mm的方式装接于TENSILON万能材料试验机(ORIENTEC公司制“RTC-1210型”),在膜的机械方向(纵向,MD)和与机械方向垂直的方向(横向,TD)上以拉伸速度10mm/min伸长5mm,测定此时的应变和载荷。由所得到的应变和载荷,依据JIS K 7161计算拉伸弹性模量。

[0247] (4) 材料循环利用性

[0248] 将实施例1~5、比较例2和3的热收缩性多层膜投入至混炼/挤出成型评价试验装置Labo Plastomill(东洋精机制作所公司制“4C150型”)中,以混合机转速50rpm、混炼时间3分钟进行熔融混炼。混炼结束后,用竹刮刀等回收5g熔融树脂,以从下开始依次为厚度400μm的SUS板、厚度250μm的浸渍PTFE的玻璃纤维布片、所述熔融混炼物5g、厚度250μm的浸渍PTFE的玻璃纤维布片、厚度400μm的SUS板的方式重叠,制成压制用试样。将该试样用压缩(压制)成型机(金藤金属工业制“AYS R.5”),以预热时间1分钟、加压时间1分钟、压力150kgf/cm²进行压制成型,制成片,测定各片的厚度,结果实施例1为97μm、实施例2为110μm、实施例3为104μm、实施例4为100μm、实施例5为83μm、比较例2为84μm、比较例3为115μm。就Labo Plastomill和压缩成型时的温度而言,实施例1~4和比较例3为190℃,实施例5和比

较例2为240℃。该温度的设定以多层膜中所含的熔点最高的树脂的熔点为基准,基准温度优选为+10℃以上且60℃以下,更优选+15℃以上且50℃以下,最优选为+20℃以上且35℃以下。若设定温度比基准温度+10℃低,则存在未熔融的树脂作为异物残留于片内的倾向,若设定温度比基准温度+60℃高,则由于树脂的分解,成形的片容易着色。需要说明的是,实施例1~4中熔点最高的树脂为EV0H(157℃),实施例5中为PGA(220℃),比较例2中为Co-PET(220℃),比较例3中为PVDC(160℃)。依据JIS K 7121,通过DSC(差示扫描量热仪)在升温速度10℃/min的条件下测定熔点。使用HazeMeter(日本电色工业公司制“NDH7000”),使用光源D65,依据JIS K 7136测定所得到的片的雾度(雾度值)。此外,使用相同的HazeMeter,在膜的表面涂布硅,测定内部雾度值。进而,使用Spectrophotometer(日本电色工业公司制“SE7700”),使用光源D65,依据JIS K 7373,使白板放置于片上通过反射法测定所得到的片的b*值。b*值作为片的黄色色调的指标。

[0249] [表2]

[0250]

		层构成							总厚度 (μm)	PO 质量比 [wt%]	COC 质量比 [wt%]	能否拉伸	热剥离强度 (N/μm)	热收缩率		拉伸弹性模量		材料循环利用性				材料循环利用性 (每 100μm 厚度的值)			
		第一层	第二层	第三层	第四层	第五层	第六层	第七层						MD (%)	TD (%)	MD (MPa)	TD (MPa)	雾度 (%)	内部雾度 (%)	b* (μm)	片厚度 (μm)	HA [雾度] (%)	HI [内部雾度] (%)	BY[b*]	片厚度 (μm)
1	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE1+COCl (50/50wt%)	38.0	95	16	○	0.21	45	46	610	362	52	49	5	97	54	51	5	100
	厚度(μm)	1.4	1.0	20.0	1.0	1.6	1.0	12.0																	
	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	LLDPE2	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.5	95	29	○	0.38	43	43	625	375	58	46	5	110	53	42	5	100
2	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.5	95	29	○	0.22	45	45	594	381	58	51	5	104	56	49	5	100
	厚度(μm)	1.4	1.0	10.5	1.0	1.6	1.0	22.0																	
	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.5	95	29	○	0.22	45	45	594	381	58	51	5	104	56	49	5	100
3	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.5	95	29	○	0.22	45	45	594	381	58	51	5	104	56	49	5	100
	厚度(μm)	1.4	1.0	12.5	1.0	1.6	1.0	20.0																	
	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.0	90	16	○	0.22	43	43	632	386	53	50	5	100	53	50	5	100
4	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.0	90	16	○	0.22	43	43	632	386	53	50	5	100	53	50	5	100
	厚度(μm)	1.4	1.0	18.4	1.0	3.2	1.0	12.0																	
	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.0	90	16	○	0.22	43	43	632	386	53	50	5	100	53	50	5	100
5	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	LLDPE2+C OC1 (65/35wt%)	MA-g-PE	PGA	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (65/35wt%)	39.2	92	28	○	0.38	45	39	645	501	64	62	5	83	77	75	6	100
	厚度(μm)	1.4	1.1	12.5	1.1	2.0	1.1	20.0																	
	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.0	95	12	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.0	95	12	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	厚度(μm)	1.4	1.0	23.0	1.0	1.6	1.0	9.0																	
	树脂	Co-PET	MA-g-PE	PA6-A-PA (85/15wt%)	-	EVOH	MA-g-PE	VLDPE	38.0	45	0	○	0.37	16	30	680	670	90	88	10	84	107	105	12	100
7	树脂	LLDPE1	MA-g-PE	EVA1	MA-g-PE	EVOH	MA-g-PE	LLDPE2+COCl (50/50wt%)	38.0	95	12	×	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	厚度(μm)	1.9	1.4	13.3	-	3.4	1.4	16.6																	
	树脂	VLDPE	EVA2	EMA	PVDC	EMA	EVA2	EVA3	55.0	85	0	○	0.20	42	45	131	129	85	81	26	115	74	70	23	100
8	树脂	VLDPE	EVA2	EMA	PVDC	EMA	EVA2	EVA3	55.0	85	0	○	0.20	42	45	131	129	85	81	26	115	74	70	23	100
	厚度(μm)	2.0	24.0	1.5	7.0	1.5	9.5	9.5																	
	树脂	VLDPE	EVA2	EMA	PVDC	EMA	EVA2	EVA3	55.0	85	0	○	0.20	42	45	131	129	85	81	26	115	74	70	23	100

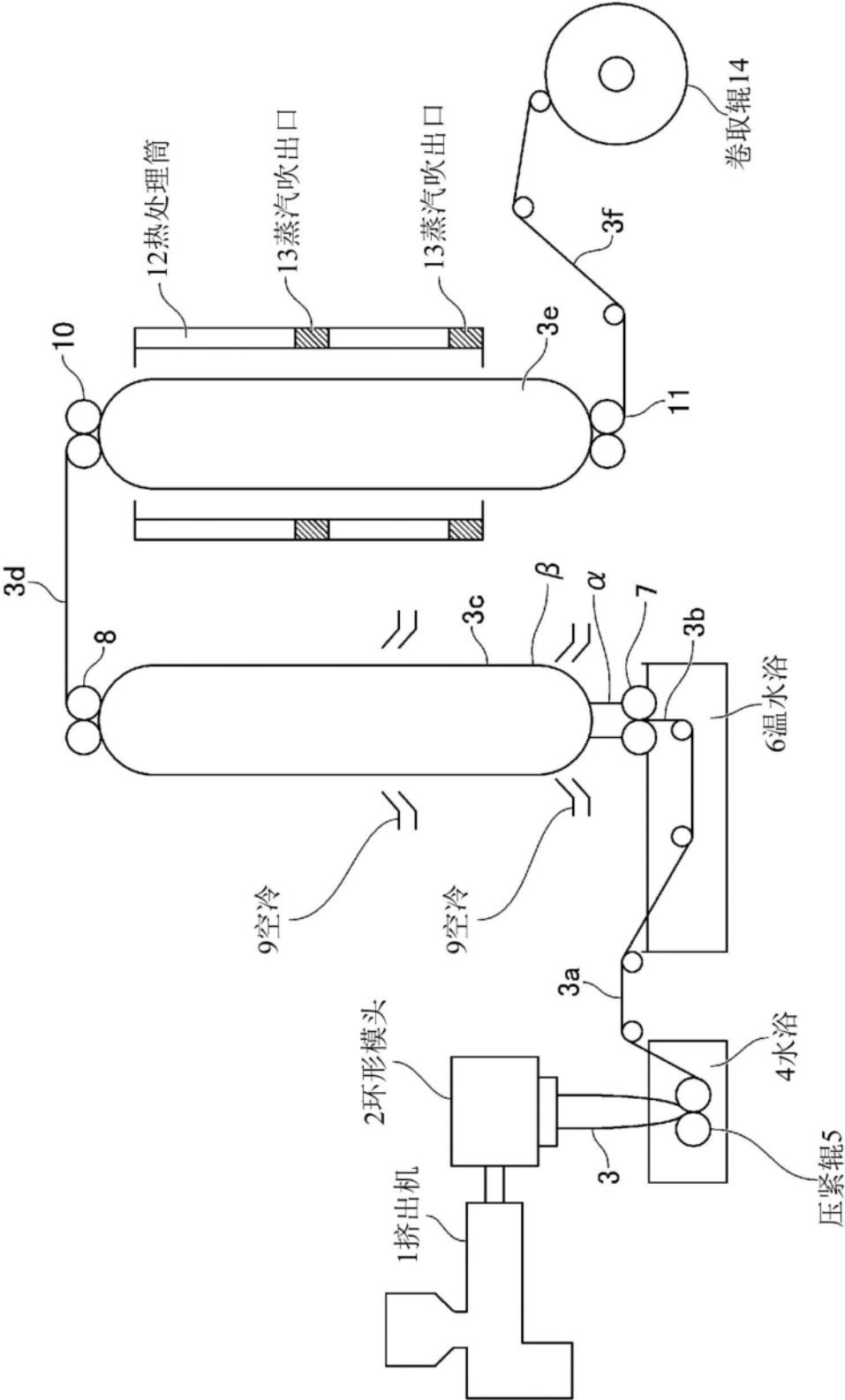


图1