

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 27/04 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880008245.1

[43] 公开日 2010年1月20日

[11] 公开号 CN 101631675A

[22] 申请日 2008.3.17

[21] 申请号 200880008245.1

[30] 优先权

[32] 2007.3.15 [33] US [31] 60/918,153

[86] 国际申请 PCT/US2008/003525 2008.3.17

[87] 国际公布 WO2008/112322 英 2008.9.18

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.14

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 Y·M·特鲁耶

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

金属化的薄膜

[57] 摘要

本文提供了可用于例如包装应用的多层膜结构。所述多层膜结构包含第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜。这些第一和第二薄膜在它们的表面区域的至少一部分上彼此直接接合，形成具有“第一热塑性薄膜/金属层/第二热塑性薄膜”结构的层压体。所述薄膜的热塑性层可相同或不同并且包含一种或多种丙烯酸共聚物或其离聚物。所述第一金属化的热塑性薄膜具有3或更低的光密度。当通过热密封使所述第一金属化的热塑性薄膜与所述第二热塑性薄膜接合形成“热塑性薄膜/金属层/热塑性薄膜”结构时，其内部密封强度为至少约4N/15mm。

1. 多层膜结构，所述多层膜结构包含第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜，所述第一和所述第二薄膜具有表面区域，所述第一金属化的热塑性薄膜包含第一热塑性薄膜和直接涂覆到所述第一热塑性薄膜表面区域的至少一部分上的金属层，并且所述第一和所述第二薄膜在它们的表面区域的至少一部分上彼此直接接合，形成具有“第一热塑性薄膜/金属层/第二热塑性薄膜”结构的层压体；
其中所述第一和第二热塑性薄膜可相同或不同并且独立地包含一种或多种乙烯酸共聚物或其离聚物，所述一种或多种乙烯酸共聚物基本上由乙烯的共聚残基、一种或多种具有 3 至 8 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸的共聚残基、以及任选地一种或多种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚残基组成，其中所述烷基包含一至八个碳原子；
其中所述金属层基本上由一种或多种金属组成并且具有 3 或更低的光密度；并且
其中，当通过在至少 90°C 的温度下加热并且施加 1.5 至 7 巴的压力一段 0.5 至 4 秒的时间来使所述第一金属化的热塑性薄膜和所述第二热塑性薄膜接合以形成“热塑性薄膜/金属层/热塑性薄膜”结构时，所述第一金属化的热塑性薄膜和所述第二热塑性薄膜之间的密封强度为至少 4N/15mm。
2. 根据权利要求 1 的多层结构，其中在所述密封形成之后 24 小时内测得的密封强度为在所述密封形成之后至少两周测得的密封强度的 10% 以内。
3. 根据权利要求 1 的多层结构，其中在所述密封形成之后 24 小时内测得的密封强度为在所述密封形成之后至少四周测得的密封强度的 10% 以内。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 中任一项的多层结构，其中所述一种或多种丙烯酸共聚物基本上由乙烯的共聚残基以及丙烯酸或甲基丙烯酸的共聚残基组成。
5. 根据任何前述权利要求的多层结构，其中所述一种或多种离聚物通过中和所述一种或多种丙烯酸共聚物中的酸性基团的 1.0 至 99.9% 来获得，并且其中抗衡离子包括钠、钾、锌、镁、锂的阳离子或钠、钾、锌、镁和锂中的两种或更多种的组合。
6. 根据权利要求 5 的多层结构，其中所述离聚物通过中和所述酸性基团的 20 至 75% 来获得。
7. 根据任何前述权利要求的多层结构，其中 α, β -不饱和羧酸的共聚残基的总量在所述一种或多种丙烯酸共聚物的总重量的 1 至 20 重量% 范围内。
8. 根据权利要求 7 的多层结构，其中 α, β -不饱和羧酸的共聚残基的总量在所述一种或多种丙烯酸共聚物的总重量的 9 至 20 重量% 范围内。
9. 根据任何前述权利要求的多层结构，其中所述第一或所述第二热塑性薄膜包含一种或多种附加的可热密封的聚合物。
10. 根据权利要求 9 的多层结构，其中所述第一和所述第二热塑性薄膜之一包含 5 至 90 重量% 的一种或多种附加的可热密封的聚合物；或者其中所述第一和所述第一和第二热塑性薄膜中的每一个独立地包含 5 至 90 重量% 的一种或多种附加的可热密封的聚合物，其中所述一种或多种附加的可热密封的聚合物以及所述第一和第二热塑性薄膜中的一种或多种附加的可热密封聚合物的含量可相同或不同；所述重量百分比是按所述热塑性薄膜的总重量计的。
11. 根据权利要求 10 的多层结构，其中所述一种或多种附加的可热密封的聚合物独立地选自聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯丙烯酸甲酯共聚物 (EMA)、乙烯丙烯酸丁酯共聚物 (EBA)、乙烯丙烯酸乙酯共聚物 (EBA) 以及它们的共混物。
12. 根据任何前述权利要求的多层结构，其中所述金属层包含选自下列的一种或多种金属：铝、铁、铜、锡、镍、银、铬和金。

13. 根据任何前述权利要求的多层结构，其中所述第二热塑性薄膜为包含所述第二热塑性薄膜和第二金属层的第二金属化的热塑性薄膜，所述第二金属层可与所述第一金属层相同或不同，所述第一金属层直接涂覆在所述第二热塑性薄膜上，使得所述层压体具有“第一热塑性薄膜/第一金属层/第二热塑性薄膜/第二金属层”结构。
14. 根据任何前述权利要求的多层结构，其中所述第一热塑性薄膜或第二热塑性薄膜包含三个共挤出层：
 - a. 第一共挤出层与所述金属层相邻并且包含一种或多种乙烯酸共聚物和/或其离聚物，
 - b. 第二共挤出层与所述第一共挤出层相邻并且基本上由选自下列的可热密封聚合物组成：聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯 (EVA)、 乙烯丙烯酸甲酯 (EMA)、 乙烯丙烯酸丁酯 (EBA)、 乙烯丙烯酸乙酯 (EEA) 以及它们的共混物；
 - c. 可与所述第一共挤出层相同或不同的第三共挤出层与所述第二共挤出层相邻并且包含一种或多种乙烯酸共聚物和/或其离聚物。
15. 根据任何前述权利要求的多层结构，其中所述第一和第二热塑性薄膜具有可相同或不同的厚度并且所述厚度介于 3 和 100 μm 之间。
16. 密封袋，所述密封袋包含根据权利要求 1 至 15 中任一项的多层结构。
17. 根据权利要求 16 的密封袋，其中所述第二热塑性薄膜为所述第一金属化的热塑性薄膜的第一热塑性薄膜的一部分，并且其中所述金属层面向所述小袋的外部。
18. 根据权利要求 16 或 17 的密封袋，其中所述小袋在搭接密封处沿其长度被密封。
19. 根据权利要求 16、17 或 18 中任一项的密封袋，其中所述小袋包含任何适用的产品并且使用横向密封沿其宽度被密封。
20. 根据权利要求 16 至 19 中任一项的密封袋，其中所述热塑性薄膜层面向所述小袋的内部并且在横向密封处自密封。

金属化的薄膜

相关申请的交叉引用

根据美国法典第 35 条 120 款，本专利申请要求提交于 2007 年 3 月 15 日的美国临时申请 60/918,153 的优先权，该临时申请全文以引用方式并入本文。

发明背景

发明领域

本发明涉及多层膜结构。更具体地讲，本发明涉及具有内部金属化层并具有对金属化层良好的内部粘附性的多层膜结构。此类多层膜结构可用于例如包装应用中。

背景技术

本说明中引用了多项专利和出版物以便更全面地描述与本发明有关的技术水平。这些专利和出版物的所有公开内容均以引用方式并入本文。

金属化聚合物薄膜被广泛应用于柔性包装领域。它们可以实现一种或多种功能，例如装饰、遮光或反光、阻气、绝热或导电。常规的金属化的薄膜通常基于双轴取向的聚乙烯对苯二甲酸酯 (boPET) 和双轴取向的聚丙烯 (boPP)。

然而一般来讲，难以实现对金属化表面的良好粘附性。为了改善该粘附性，法国专利 2850975 A1 描述了包括 boPP 或 boPETa 层的多层结构，其中 boPP 或 boPETa 层采用与不饱和羧酸共接枝的丙烯基基料涂覆到金属化的薄膜上。此外，国际专利申请公开 W02003/072357 描述了多层取向的聚烯烃膜，该膜包含作为可金属化层的茂金属聚丙烯 (mPP)。此外，欧洲专利公开 885919 B1 和美国专利公开 5,525,421 描述了基于聚酯薄膜的金属化的薄膜，或基于取向的聚丙烯层并且涂覆有聚乙烯醇的金属化的薄膜。最后，国

际专利申请公开 W02000/024967 描述了金属化基底，例如纸材、片材或板材，该基底上涂覆有含水乙烯丙烯酸共聚物分散体形式的粘合剂层。

然而，此类多层结构可能具有金属与其基底间粘附性较差的缺点。粘附性较差的情况可能导致多层结构的劣化，或者导致其在经过相对较短的时间后或在正常使用条件下出现剥离。

按照以上所述，当前需要包括金属化层并且具有对金属优异的内部粘附性的多层膜结构。还需要包括金属化层并且可以简单、经济地制造的多层膜结构。还需要包括金属化层并且具有优异密封强度的多层膜结构，该结构使用寿命更长，或者可以在正常乃至苛刻的条件下使用。

发明概述

因此，本文所述为包含第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜的多层膜结构。此类第一和第二薄膜具有表面区域。第一金属化的热塑性薄膜包含第一热塑性薄膜和直接涂覆到第一热塑性薄膜表面区域的至少一部分上的金属层。第一和第二薄膜在其表面区域的至少一部分上彼此直接接合，形成具有“第一热塑性薄膜/金属层/第二热塑性薄膜”结构的层压体。

第一和第二热塑性薄膜可相同或不同，并且它们独立地包含一种或多种乙酸共聚物或其离聚物。乙酸共聚物基本上由乙烯的共聚合残基、一种或多种具有 3 至 8 个碳原子的 α, β -不饱和羧酸的共聚合残基、以及任选地一种或多种丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的共聚合残基组成。

金属层基本上由一种或多种金属组成，并且具有 3 或更低的光密度。

最后，当通过在至少 90°C 的温度下加热并且施加 1.5 至 7 巴压力一段 0.5 至 4 秒的时间来使第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜接合到一起而形成“热塑性薄膜/金属层/热塑性薄膜”结构时，第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜间的密封强度为至少 4N/15mm。

还提供了包含多层膜结构的小袋。

发明详述

下列定义适用于本说明书自始至终所使用的术语，除非在具体情况中另行限制。

此外，除非另行定义，否则本文所用的所有科技术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。如发生矛盾，则以本说明书及其所包括的定义为准。

尽管在本发明的实践或测试中可以使用与本文所述的那些方法和材料的类似物或等同者，但合适的方法和材料是本文所描述的那些。

如本文所用，术语“约”是指数量、尺寸、配方、参数以及其他数量和特性是不精确的并且不需要是精确的值，但是可以与精确值近似和/或大于或小于精确值，以便反映容许偏差、转换因子、数值修约、测量误差等，以及本领域内的技术人员已知的其他因素。一般来讲，无论是否进行此类明确表述，数量、尺寸、配方、参数或其他数量和特性均为“约”或“近似”值。

如本文所用，术语“或”为包括性的；更具体地讲，短语“A或B”指“A、B、或A与B”。例如，本文用术语如“不是A就是B”和“A或B中的任一个”来指定排他性的“或”。

此外，本文所述的范围包括它们的端点，除非在极少情况下明确说明。此外，当一个数量、浓度或其他数值或参数以范围、一个或多个优选范围或优选上限数值和优选下限数值的列表形式给出时，它应理解为具体地公开由任何范围上限或优选数值和任何范围下限或优选数值的任何一对所构成的所有范围，而不管此类范围是否被单独地公开。

此外，本文在列举数值范围时，该范围旨在包括其端点以及该范围内的所有整数和分数，除非在具体情况下指明其他。当定义一个范围时，不旨在将本发明的范围限定于所列举的具体数值。最后，当术语“约”用于描述数值或范围的端点时，本公开的内容应被理解为包括该具体的数值或所涉及的端点。

当本文在描述材料、方法或机械设备时带有“本领域内的技术人员已知的”短语、或同义的词或短语时，该术语表示所述材料、方法和机械设备

在提交本专利申请时是常规的，并且包括在本说明内。还包括当前为非常规的、但是因适用于类似的用途而渐为本领域所周知的材料、方法和机械设
备。

如本文所用，术语“包含”、“含有”、“包括”、“涵盖”、“特征在于”、“具有”或任何其他同义词或它们的任何其他变形均指非排他性的包括。例如，包括特定要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些具体列出的要素，而是可以包括其他未明确列出的要素，或此类工艺、方法、制品或设备固有的要素。

过渡短语“由...组成”不包括未在权利要求中指定的任何要素、步骤或成分，从而将权利要求限定为只包括列出的那些，而不含通常与其相关的物项。当短语“由...组成”出现在权利要求项的条款中，而不是立即跟在前序后时，其只限制在该条款中阐述的要素；而其他要素未被排除在作为整体的权利要求之外。

过渡短语“基本上由...组成”将权利要求的范围限制在指定的材料或步骤以及不会对受权利要求书保护的发明所具有的基本特征和新型特征造成实质影响的那些材料或步骤。“‘基本上由...组成’的权利要求处于以‘由...组成’格式书写的封闭式权利要求和以‘包含’格式起草的全开放式权利要求之间的中间地带。”

当申请人使用开放式术语例如“包含”来描述发明或其一部分时，应该理解该说明也包括使用上文定义的术语“基本上由...组成”或“由...组成”对这一发明所进行的描述，除非在具体情况下加以指明。

量词“一个”和“一种”用于描述本发明的要素或组分。使用这些量词意在表明存在一种或至少一种这些要素或组分。虽然采用此类量词通常是为了表明被修饰的名词是单数名词，但是如本文所用，量词“一个”和“一种”还包括复数，除非在具体情况下明确说明。同样，如本文所用，指示代词“该”也表示被修饰的名词可以为单数或复数，除非在具体实例中明确说明。

如本文所用，术语“共聚物”指包含共聚单元或由两种或更多种共聚单体进行共聚作用所生成的残基的聚合物。就此而论，本文可能会根据共聚物的组分共聚单体或其组分共聚单体的量，例如“包含乙烯和9重量%丙烯

酸的共聚物”或类似的来说法来描述共聚物。此类描述可被认为是非正式的，因为其中未将共聚单体视为共聚的单元；其中未包括常规的共聚物命名法，例如国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)命名法；其中未使用方法限定物品术语；或由于其他原因。然而如本文所用，根据共聚物的组分共聚单体或其组分共聚单体的量进行描述意味着共聚物包含指定共聚单体的共聚的单元（在指定量的情况下具有指定量）。随之得到这样的推论，即共聚物不是包含给定量的给定共聚单体的反应混合物的产物，除非在有限的情况下明确地如此说明。

本文的材料、方法和实例仅仅是例证性的，并非旨在限制，除非具体指明。

最后，本文中所列的所有百分数、份数、比率等均按重量计，除非在具体的实例中另有说明。

由于种种原因，金属化聚合物薄膜被广泛应用于柔性包装领域，上文简单概述了其中一些原因。例如，人们为了减少热泄漏，同时提供优异的绝缘效果，因此开发出了某些金属化聚合物薄膜。实际上，金属化表面已被用于将辐射引起的热传递降至最低。此外，金属化的薄膜还可提供不透气的层，例如不透氧气层以及不透水层。对于要用于食品和其他敏感产品的包装材料而言，这可能是一项非常重要的特性。

可采用常规方法例如溅射、电子束加热、离子电镀和直接真空金属化方法来制备适用的金属化的薄膜。一般来讲，本文优选地使用在真空下进行的方法。

尤其优选的是真空金属化方法，其中将基底一般是聚合物层引入真空室中，并且使气态金属沉积到基底表面上。可在常规的喷镀金属器中实施此类方法，其中喷镀金属器通常由分为两部分的室组成，这两部分均被排空至大气压力以下。一般来讲，使用介于 10^{-2} 和 10^{-6} 巴之间，优选地介于 10^{-3} 和 10^{-4} 巴之间的真空度。

将一卷或一辊基底，即未金属化的聚合物层，置于上述两个部分的其中一个中。未金属化的基底从卷筒或辊筒传递至另一部分，金属在该部分中被蒸发并沉积到基底的表面上。一般来讲，基底以介于约1和约10米/秒之间的速度，优选地以介于约2和约6米/秒之间的速度通过金属化室。在金

属化室中，基底快速通过温度维持在介于 -5°C 和 -35°C 之间的冷却滚筒。金属化后，通常使金属化的薄膜返回到喷镀金属器的第一部分中，在那里将其重新卷绕成卷或盘。

将金属层直接涂覆到第一热塑性薄膜表面区域的至少一部分上。优选地，将金属层直接涂覆到第一热塑性薄膜的整个表面区域上。

由于金属层的厚度通常非常小，例如小于 1 微米，因此对其直接进行测量可能是困难的、不方便的或是不经济的。可能需要专门的分析技术，例如 X 射线荧光法或飞行时间质谱法。由于这个原因，通常是通过测量金属化基底的光密度来间接确定基底被金属化的量或程度。如本文所用，术语“光密度”指透过试件的光的强度与入射到试件上的光的强度之比。本文采用该比率的对数（以 10 为底）来报告光密度。例如，光密度为 1 表示透射光强度为入射光强度的十分之一（ $1/10$ 或 0.1），值为 2 表示透射光强度为入射光强度的百分之一（ $1/100$ 或 0.01）。

测量光密度时的条件（温度、测量的波长等）通常由测量设备的要求所确定。大多数可商购获得的喷镀金属器均配有用于测量光密度的内嵌式装置。

典型的包装应用需要具有约 2.2 的光密度值的薄膜；要求遮光或不透气的应用需要具有约 2.4 的光密度值的薄膜；而要求优异的遮光、不透气或绝热性能的应用需要具有至少约 2.6 的光密度值的薄膜。

本文所述的多层膜结构包括直接涂覆到热塑性层上的金属层，以制备金属化的热塑性薄膜，该薄膜具有约 3 或更低，或者约 2.6 或更低，约 2.4 或更低，或约 2.2 或更低的光密度。本文可能会以同义的或可互换的术语“含金属层”或“金属化层”来指代金属层。

优选地，金属层包含一种或多种金属，所述金属选自铝、铁、铜、锡、镍、银、铬和金。包含铝的金属层是优选的，基本上由铝组成的金属层是更优选的。

本文所述的多层膜结构包含第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜。第一金属化的热塑性薄膜包含第一热塑性薄膜和直接涂覆到第一热塑性薄膜表面区域的至少一部分上的金属层。优选地，第一热塑性薄膜和第二热塑性薄膜为自承的。在这点上，它们不同于典型的粘合剂层，粘合剂层一般

是非自承的。就此而论，本文所述的每一种热塑性薄膜的厚度优选介于 3 和 100 μm 之间。

第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜在它们的表面区域的至少一部分上彼此直接接合，形成具有“第一热塑性薄膜/金属层/第二热塑性薄膜”结构的层压体。如本文所用，术语“彼此直接接合”指层压的层紧密粘合在一起，而没有使用中间层例如连接层或粘合剂层。如下文所进一步详述，“牢固粘附”的量值优选为 4N/15mm 或更高。

理想地，本文所述的多层膜结构在较长时间内或使用期间是高度耐劣化或耐剥离的。优选地，在热塑性薄膜和金属层之间获得强粘附性粘结或高密封强度。如本文所用，术语“密封强度”是指使处于张力下的密封破裂所需要的热塑性薄膜每单位宽度上的力的量值。因此，密封强度是对本文所述的多层结构抵抗其层分离的能力的量度。优选地，多层膜结构表现出可长时间维持该抵抗力的密封强度。或者说，密封强度优选在至少约两周并且更优选在约四周内恒定。如本文所用，关于密封强度的术语“恒定”指稍晚时候测定的值为在热密封形成之后约 24 小时内测定的值的约 10% 以内。

当必须在热塑性薄膜的 15mm 宽度上施加 4N 或更大的力才能分离本文所述的多层结构时，该结构被认为是充分耐剥离的。此外，当多层结构的密封强度在至少约两周或至少约四周内恒定时，该多层结构被认为是充分耐劣化的。优选地，该多层结构充分耐剥离和耐劣化。密封强度可采用本领域内已知的任何方法来测量，并且优选在张力检验器中测量，例如使用可得自 Zwick Roell, AG, of Ulm, Germany 的张力检验器，在引拔力角度为 180°、杆头速度为 100mm/min 条件下进行测量。

已发现，当第一和第二热塑性薄膜包含一种或多种独立选择的乙烯酸共聚物或其离聚物时，金属层与热塑性薄膜间的粘附性是足够的，并且该多层膜结构的强度和耐久性同样是足够的。具体地讲，作为第一金属化的热塑性薄膜基底的第一热塑性薄膜和第二热塑性薄膜可以具有相同的组成。作为另外一种选择，它们可以具有不同的组成。

乙烯酸共聚物包含乙烯与一种或多种包含 3 至 8 个碳原子的 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚残基。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的酸共聚单体。乙烯酸共聚物可任选地包含第三软化单体。该“软化”单体降低乙烯酸共聚物的

结晶度。适用的“软化”共聚单体选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯，其中烷基具有1至8个碳原子。

因此可以将乙烯酸共聚物描述为E/X/Y共聚物，其中E表示乙烯共聚单元，X表示 α , β -烯键式不饱和羧酸共聚单元，Y表示软化共聚单体的共聚单元。乙烯酸共聚物中X的量为按乙烯酸共聚物的总重量计约1至约20，优选为9至20，更优选为12至15重量%，Y的量为0至约30重量%，优选为2至15重量%，并且更优选为4至12重量%。共聚物的其余部分包含乙烯的共聚残基或基本上由乙烯的共聚残基组成。

优选的是共聚物中Y含量为0%的乙烯酸共聚物。即，优选的是E/X二聚物，该二聚物基本上由乙烯与一种或多种包含3至8个碳原子的 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚残基组成。此类优选乙烯酸共聚物的具体实例包括但不限于乙烯/丙烯酸二聚物和乙烯/甲基丙烯酸二聚物。

此外，按ASTM方法号D1238，使用2160g重量于190℃下进行测量，适用的乙烯酸共聚物的熔流指数为介于10至30分克/10分钟之间，优选为20至30分克/10分钟，并且更优选为23至28分克/10分钟。

最后，制备乙烯酸共聚物的方法是已知的。可以通过使用如美国专利5,028,674中所述的“共溶剂技术”，在连续聚合机中来制备含有高量酸(X)的乙烯酸共聚物，或通过采用稍高于可制备酸含量较低的共聚物的压力，在连续聚合机中来制备含有高量酸(X)的乙烯酸共聚物。此外，适用于本文所述的多层膜结构的乙烯酸共聚物可以商标Nucrel[®]从E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, U. S. A.) (下称杜邦)商购获得。

如本文所用，术语“离聚物”指其中羧基的至少一部分被中和形成相应羧酸盐的乙烯酸共聚物。适合的离聚物可由上述乙烯酸共聚物来制备。

更具体地讲，适用于中和乙烯酸共聚物的化合物包括具有碱性阴离子和碱金属阳离子(例如锂或钠或钾离子)、过渡金属阳离子(例如锌离子)或碱土金属阳离子(例如镁或钙离子)、以及此类离子的混合物或组合的离子化合物。可用于中和乙烯酸共聚物的离子化合物包括碱金属的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氧化物、氢氧化物或醇盐。其他可用的离子化合物包括碱土金属的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、氧化物、氢氧化物或

碱土金属的醇盐。也可以使用过渡金属的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氧化物、氢氧化物或醇盐。优选的中和剂为钠离子、钾离子、锌离子、镁离子、锂离子、过渡金属离子、碱土金属阳离子以及它们中的两种或更多种的组合的来源。

在适用于本文所述的多层膜结构的离聚物中，酸部分被中和至含量为1.0至99.9当量%，优选为20至75当量%，并且还更优选为20至40当量%。通过简单的化学计算即可确定能够将乙烯酸共聚物中一定量的酸部分脱质子化的中和剂的量。这样，就以相对简单的方法提供了足够量的碱性化合物，从而总体上可获得所需的中和程度。中和反应可以在任何适用于制备共混聚合物的设备中进行，例如在挤出机中进行。

此外，按 ASTM 方法号 D1238，使用 2160g 重量于 190℃ 下进行测量，适用的离聚物的熔流指数为介于 1 至 15 分克/10 分钟之间，优选为约 3 至 6 分克/10 分钟。此外，按 ASTM 方法号 D3417 进行测量，适用的离聚物具有介于 80 和 110℃ 之间，优选介于 85 和 95℃ 之间的熔点。

最后，适用的离聚物以及制备离聚物的方法在例如美国专利 3,264,272 中有更深入的描述。适用于本文所述的多层膜结构的离聚物也可以商标 Surllyn® 从杜邦商购获得。

本文所述的多层膜结构是通过热密封形成的。具体地讲，通过在至少 90℃ 的温度下加热，并且施加 1.5 至 7 巴压力持续 0.5 至 4 秒时间，使第一金属化的热塑性薄膜和第二热塑性薄膜在它们的表面区域的至少一部分上彼此直接接合，以形成具有“第一热塑性薄膜/第一金属层/第二热塑性薄膜”结构的层压体。

优选地，第一和第二热塑性薄膜在它们自身或在第一金属层上为可热密封的。更优选地，第一和第二热塑性薄膜在它们自身和第一金属层上均为可热密封的。具体地讲，术语“第二热塑性薄膜”可以指第一金属化的热塑性薄膜的第一热塑性薄膜的一部分。如本文所用，术语“可热密封的”指在等于或大于 90℃ 的温度、压力范围介于 1.5 和 7 巴之间、施压的时间范围介于 0.5 秒和 4 秒之间的条件下能够熔融粘合的薄膜。如本文所用，术语“在自身上可热密封的”指采用常规加热部件能够在搭接密封或横向密封中与薄膜自身的另一部分熔合粘合并且不损失其结构完整性的薄膜。优选地，

第一金属化的热塑性薄膜在等于或大于 90°C 的温度、压力范围介于 1.5 和 7 巴之间、施压的时间范围介于 0.5 秒和 4 秒之间的条件下为在其自身上可热密封的。

为了进一步改善金属粘附性或为了降低多层膜结构的总成本，可使用一种或多种附加的可热密封的聚合物来部分地取代热塑性薄膜中的乙烯酸共聚物或离聚物。附加的可热密封的聚合物同样优选地为高性价比的，即由乙烯酸共聚物或离聚物与附加的可热密封聚合物的共混物或组合配制而成的热塑性薄膜，相对于纯乙烯酸共聚物或离聚物，该共混物或组合的成本较低，同时多层膜结构的热密封性能特性例如强度或耐久性不会显著降低。

优选地，所述一种或多种附加的可热密封的聚合物选自聚乙烯 (PE)、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯丙烯酸甲酯共聚物 (EMA)、乙烯丙烯酸丁酯共聚物 (EBA) 和乙烯丙烯酸乙酯共聚物 (EEA) 以及它们中的两种或更多种的组合或共混物。可以使用多种类型的聚乙烯聚合物，例如低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或茂金属聚乙烯。

所述一种或多种附加的可热密封聚合物的含量按热塑性薄膜组合物的总重量计可介于 5 和 90 重量% 之间，优选介于 10 至 50 重量% 之间，并且更优选介于 20 至 40 重量% 之间。

通过使用本领域内已知的任何方法，包括但不限于使用例如单螺杆或双螺杆挤出机、混合器、混合机、哈克混合器、希拉本德混合器、班伯里密炼机、辊式混合器等设备进行熔融混合，将所述一种或多种乙烯酸共聚物和/或其离聚物与一种或多种附加的可热密封的聚合物进行混合，可以对组合或共混物产生效力。随后使用任何常规技术例如挤出、压延、热裨、薄膜铸塑或薄膜吹塑来对组合或共混的组合物进行加工，从而形成可选地用做金属化基底的适用热塑性薄膜。

本文还提供了这样的多层膜结构，其中第一或第二热塑性薄膜包含三个共挤出的层。第一共挤出层与金属层（如果存在的话）相邻并且包含一种或多种乙烯酸共聚物和/或其离聚物。第二共挤出层与第一共挤出层相邻并且基本上由选自聚乙烯 (PE)、聚丙烯、聚酯、聚酰胺、乙烯乙酸乙烯酯 (EVA)、乙烯丙烯酸甲酯 (EMA)、乙烯丙烯酸丁酯 (EBA)、乙烯丙烯酸乙酯

(EEA) 以及它们中的两种或更多种的组合或共混物的可热密封聚合物组成。第三共挤出层与第二共挤出层相邻并且包含一种或多种乙烯酸共聚物和/或其离聚物。第三共挤出层的组成可独立选择，并且可以与第一共挤出层的组成相同或不同。优选地，这三个共挤出层为相邻的，或更优选地为邻接的。或者说，这三个共挤出层更优选为彼此直接接合的。

本文还提供了密封的小袋，该小袋包含上述第一金属化的薄膜。在该小袋中，金属化层面向小袋的外部。优选地，在搭接密封中沿着小袋的长度对小袋进行密封，以减少密封中的废料。更具体地讲，在搭接密封中，金属化的薄膜的两端重叠，以便热塑性薄膜层被密封到相同膜的金属化层上。向小袋内装入任何适用的产品后，再沿着小袋的宽度优选地使用两个横向密封将其密封。在横向密封中，面向小袋内部所包装产品的热塑性薄膜层在其自身上进行密封。

通过使用本文所述的材料和方法可获得具有低密封引发温度的多层膜结构，该结构可提高线速度，获得良好的热粘性强度、以及强度高、耐用而且可靠的热密封。

在以下实施例中对本发明进行进一步的说明，提供这些实施例的目的是为了更详细地描述本发明。这些实施例陈述了当前设想的、为执行本发明所优选的模式，这些实施例旨在对本发明进行说明，而不是对本发明加以限制。

实施例

以下材料被用于制备多层膜结构：

离聚物：包含乙烯和 15 重量% MAA（甲基丙烯酸）的共聚物，其中可用的羧酸部分的 23% 被中和并且金属抗衡离子是锌(II)阳离子。该产品由杜邦以商标 Surlyn® 提供。

实施例 1 (E1)：在流延薄膜生产线 (Windmoeller & Hoelscher, Germany) 上来制备 25 μ m 厚的离聚物薄膜。按照 160 $^{\circ}$ C、190 $^{\circ}$ C、220 $^{\circ}$ C、240 $^{\circ}$ C 和 250 $^{\circ}$ C 的温度特征图，对相同长度的五个挤出机区域的挤出机温度进行设置。模具（2.4m 宽）和连接管的温度均设置为 250 $^{\circ}$ C。铸塑辊的温度设置为 20 $^{\circ}$ C。线速度为 100m/min。同时制备具有 1.1m 的宽度和 4000m 的长度的

两卷薄膜。

实施例 2 (E2): 制备了与实施例 1 相同的薄膜, 并且在卷绕之前以 10kW 的功率对其进行在线电晕处理。

实施例 3 (E3): 按照实施例 1 的方法制备了离聚物薄膜。该薄膜具有 17 μm 的厚度。

然后在真空喷镀金属器 (Leybold, Germany) 中, 在真空度为 10^{-4} 巴、速度为 4m/s、滚筒温度为 -15°C 的条件下, 将热塑性薄膜 E1、E2 和 E3 金属化。金属化后的薄膜具有 2.8 的光密度。然后在大气压下将薄膜退绕并重新卷绕。在 100m/min 的速度下将两卷 25 μm 厚的薄膜 (E1 和 E2) 重新卷绕, 在最高 12m/min 的速度下将 17 μm 厚的薄膜 (E1) 重新卷绕, 以避免因堵塞造成破裂。

为了进行比较, 测量了下列三种常规金属化的薄膜的密封强度:

比较实施例 1 (C1): 一种双轴取向的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜, 由 DuPont Teijin Films, Japan 以商品名 Melinex™ 800 提供, 由 Hoch-Vakuum-Beschichtungs GmbH, Berlin, Germany 将其金属化 (厚度: 12 μm)。

比较实施例 2 (C2): 一种金属化双轴取向的聚丙烯薄膜, 由 Exxon Mobil Corporation, Buffalo, New York, USA 以商品名 Metallyte™ MM 488 提供 (厚度: 18 μm)。

比较实施例 3 (C3): 一种金属化聚乙烯薄膜, 由 Pliant, USA 提供 (厚度: 25 μm)。

由于金属层的厚度很小, 当向金属层施力时, 其很容易破裂, 因此可能难于直接测量金属层与聚合物基底之间的粘附力。此外, 因为聚合物薄膜和金属化层间的粘附力通常大于金属化层和胶带粘结剂间的粘附力, 因此本领域的技术人员已知的“粘胶牢度”法无法明确地区分不同金属化的薄膜的粘合强度。因此, 通过密封到金属化的薄膜上的厚结构的密封强度对粘附力进行间接定性。为了将样本 E1、E2 和 E3 与样本 C1、C2 和 C3 的金属粘附力进行比较, 将 A1 (35 μm) / 乙酸共聚物 (40 μm , Nucrel® 3990E) 结构密封到这六种薄膜中每一种的金属化表面上。使用 Sentinel 热封机 (Packaging industry, Massachusetts, USA, 12AS 型), 在下列条件下

进行密封：压力 3 巴，温度 160℃，密封时间 2 秒。在环境条件（23℃，30% RH）下储存样本，并且在密封 24 小时后，使用张力检验器（Zwick Roell, AG, Ulm, Germany）在引拔力角度为 180°、杆头速度为 100mm/min 条件下测量样本的密封强度。在所有情况下，在样本 C1、C2、C3、E1、E2 和 E3 的热塑性薄膜与金属层之间的接触面处，密封均失效。在该实验中测得的密封强度数据见表 1。

表 1

样本	密封强度/N/15mm
C1	2 至 3
C2	0.6
C3	1-1.4
E1	5-6
E2	5-6
E3	4-5

表 1 中所述的数据表明，样本 E1、E2 和 E3 提供了比比较样本 C1、C2 和 C3 更强的对金属的粘附力。具体地讲，要使 E1 和 E2 所形成的多层膜结构的密封破裂，则需要 5-6N/15mm 的力，要使样本 E3 所形成的多层膜结构的密封破裂，则需要 4-5N/15mm 的力。与样本 C1、C2 和 C3 形成的多层膜结构进行比较，这对应于密封强度值的最大增加因子 2。

此外，使样本 E1 在上述相同的密封条件下自密封，以形成一系列具有“金属层/热塑性薄膜/热塑性薄膜/金属层”、“热塑性薄膜/金属层/热塑性薄膜/金属层”和“热塑性薄膜/金属层/金属层/热塑性薄膜”结构的多层膜。采用上述方法来测量密封强度，实验结果见表 2。

表 2

样本 E1	密封强度 N/15mm
将热塑性薄膜密封到热塑性薄膜上	7-8
将热塑性薄膜密封到金属层上	5-5.5
将金属层密封到金属层上	0.8

表 2 中的数据表明，样本 E1 的热塑性薄膜可热密封到其自身和该样本的金属层上。此外，在密封形成之后四周，测量样本 E1 的热塑性薄膜对样本金属层的密封强度，得到的值为 4.5 至 5.0N/15mm。

在不期望被理论束缚的情况下，通常认为离聚物与金属箔或金属化的薄膜可以良好粘附，这是因为化学反应在离聚物未被中和的酸基团与氧化金属层的表面的羟基之间形成了共价键。金属箔或金属化的薄膜在与氧气或水接触后，例如由于暴露于环境大气条件下，可在其表面上形成氧化金属层。然而，假定在高真空度的喷镀金属器中不会发生任何明显的金属层氧化，原因在于可作试剂的氧气和水量较少。因此令人惊讶的是，金属化层与其离聚物基底之间的粘附力相对较强。在这一点上还注意到，对样本 E2 的热塑性薄膜所进行的电晕处理未改善其金属粘附性。

尽管上文描述并且具体例证了本发明的某些优选实施方案，但并非旨在将本发明限制于此类实施方案的范围内。在不背离本发明精神和范围的情况下，可做出多种变型，如以下权利要求书所述。