## (19)中华人民共和国国家知识产权局



# (12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105813842 B (45)授权公告日 2020.06.12

(21)申请号 201480050689.7

(22)申请日 2014.07.31

(65)同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 105813842 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(30)优先权数据

61/860,356 2013.07.31 US 14/101.104 2013.12.09 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日 2016.03.15

(86)PCT国际申请的申请数据 PCT/US2014/049231 2014.07.31

(87)PCT国际申请的公布数据 W02015/017697 EN 2015.02.05

(73)专利权人 普里吉斯创新包装有限责任公司 地址 美国伊利诺斯

(72) **发明人** D・V・多布莱斯基 T・D・韦施 J・劳伦斯 H・W・弗兰赛特 (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 11038

代理人 陈季壮

(51) Int.CI.

B32B 27/08(2006.01) B32B 27/32(2006.01) B32B 27/34(2006.01) B32B 3/28(2006.01)

**B65D** 81/03(2006.01)

(56)对比文件

CN 104271350 A,2015.01.07,

US 2006210773 A1,2006.09.21,

US 2006210773 A1,2006.09.21,

US 5882749 A,1999.03.16,

WO 2006102239 A1,2006.09.28,

US 2007011989 A1,2007.01.18,

EP 1385696 A1,2004.02.04,

US 4017351 A,1977.04.12,

审查员 吴洁

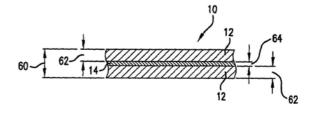
权利要求书2页 说明书12页 附图7页

#### (54)发明名称

层间粘合性增强的多层膜

#### (57)摘要

本文描述了具有提高的层间粘合性的多层 聚合物膜,其具有气体阻挡层和直接粘结到该气 体阻挡层上的密封层,其中密封层由共混的聚合 物材料制造,所述共混的聚合物材料可辅助增加 对气体阻挡层的粘合性。还公开了转化多层膜以 供在生成与其他腔室流体连通的可充气腔室中 使用,制造多层膜的方法,以及生产具有提高的 性能的保护性包装用的可充气和可密封膜的方 法。



1.一种多层聚合物膜,它包括:

主要由主要的阻挡层材料制成的气体阻挡层,所述主要的阻挡层材料是对气体具有升高的不可渗透性的第一聚合物材料,其中所述第一聚合物材料包含聚酰胺或乙烯乙烯醇共聚物:和

直接粘结到气体阻挡层上且主要由主要的密封层材料制成的密封层,所述主要的密封层材料是聚乙烯的第二聚合物材料,所述第二聚合物材料选自低密度聚乙烯LDPE,线性低密度聚乙烯MLLDPE,产金属线性低密度聚乙烯mLLDPE,中密度聚乙烯MDPE,高密度聚乙烯HDPE,或其混合物,其中在共挤出期间,为了生产第一和第二聚合物材料的高粘合性粘结体,第一和第二聚合物材料各具有彼此不相容的材料性能;并且其中使多层膜内的密封层组成和位置适于将密封层密封至相同或第二多层膜上的相同或类似组成的另一密封层上;

其中密封层由含所述主要的密封层材料和第三聚合物材料的共混物的共混聚合物材料制成,所述第三聚合物材料选自改性低密度聚乙烯LDPE,改性线性低密度聚乙烯LLDPE,改性茂金属线性低密度聚乙烯mLLDPE,改性中密度聚乙烯MDPE,改性高密度聚乙烯HDPE,或其混合物,所述第三聚合物材料以改进所述主要的密封层材料的材料性能的量共混,以便通过共挤出,密封层在高粘合力下可直接粘结到阻挡层上:

其中构成所述密封层的所述共混聚合物材料中改性与未改性聚乙烯之比为0.5-3: 9.5-7,且

其中所述主要的密封层材料中的至少一种是密度比HDPE低的聚乙烯。

- 2.权利要求1的多层聚合物膜,其中第三聚合物材料与第二聚合物以1:9的比值共混。
- 3.权利要求1的多层膜,其中第三聚合物材料与第二聚合物以1:4的比值共混。
- 4.权利要求1-3任何一项的多层膜,其中第三聚合物材料选自改性低密度聚乙烯LDPE, 改性线性低密度聚乙烯LLDPE,或其混合物,其中改性增加该聚合物上的极性原子或基团的 数量。
- 5.权利要求1-3任何一项的多层膜,其中该膜在180°剥离强度试验中具有大于200克力的剥离强度。
- 6.权利要求1-3任何一项的多层膜,其中第一聚合物材料是聚酰胺或乙烯乙烯醇EVOH 共聚物:和

第三聚合物材料是用酸酐改性的线性低密度聚乙烯LLDPE,和其中该膜在180°剥离强度试验中具有大于200克力的剥离强度。

- 7.权利要求1-3任何一项的多层膜,其中:
- 第二聚合物材料是线性低密度聚乙烯LLDPE;且
- 第三聚合物材料是用酸酐改性的线性低密度聚乙烯LLDPE,和其中该膜在180°剥离强度试验中具有大于200克力的剥离强度。
  - 8.权利要求1-3任何一项的多层膜,其中:
  - 第二聚合物材料是线性低密度聚乙烯LLDPE;且
- 第三聚合物材料是用酸酐改性的茂金属线性低密度聚乙烯mLLDPE,和其中该膜在180°剥离强度试验中具有大于200克力的剥离强度。
- 9.权利要求1-3任何一项的多层膜,其中多层膜具有在阻挡层的相反侧上的另一密封层,使得阻挡层位于两层密封层之间。

- 10.权利要求9的多层膜,其中多层膜具有对称的层布局。
- 11.权利要求10的多层膜,其中密封层被布置在膜的暴露表面上。
- 12. 权利要求1-3任何一项的多层膜,其中阻挡层或密封层包括类似组成的多层子层。
- 13.权利要求1-3任何一项的多层膜,其中多层膜具有总厚度,且阻挡层的厚度小于或等于多层膜的总厚度的20%。
- 14.生产用于保护性包装的可充气和可密封膜的方法,该方法包括将包含权利要求1-13任何一项中的多层膜的一个膜热密封到包含权利要求1-13任何一项中的多层膜的另一个膜,其中每一膜中的密封层在限定与充气区域相连的可充气腔室的图案内密封到另一膜的密封层上,所述可充气腔室接收喷嘴,使腔室充气,其中密封层密封是采用声波、热、粘合剂或它们的组合进行的。
- 15.一种转化膜,它包括上覆多层膜,每一多层膜包括权利要求1-13任何一项中的多层膜,其中每一多层膜中的密封层在限定可充气腔室的图案内密封到另一多层膜的密封层上。
- 16.权利要求1-13任何一项中的多层膜或者权利要求15的转化膜的制造方法,该方法包括与密封层接触地共挤出阻挡层和密封层,由此制造多层膜。
  - 17.制造权利要求1-3任何一项的多层膜的方法,该方法包括共挤出:

含聚酰胺或乙烯乙烯醇共聚物的第一聚合物材料的阻挡层:和

含第二材料和第三材料的共混物的密封层,所述第二材料是低密度聚乙烯LDPE或线性低密度聚乙烯LLDPE,所述第三材料是改性低密度聚乙烯LDPE或改性线性低密度聚乙烯LLDPE:

其中膜的阻挡层与密封层共挤出接触,该密封层如此设置,以便密封到第二多层膜的密封层上,并且其中使多层膜内的密封层组成和位置适于将密封层密封至相同或第二多层膜上的相同或类似组成的另一密封层上,由此制造多层膜。

# 层间粘合性增强的多层膜

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本PCT申请要求2013年7月31日提交的标题为"Multilayer Film with Enhanced Interlayer Adhesion"的美国临时申请no.61/860,356,以及2013年12月9日提交的标题为"Multilayer Film with Enhanced Interlayer Adhesion"的美国非临时申请no.14/101,104的优先权,其中每一篇在本文中通过参考全文引入。

### 发明领域

[0003] 本发明的公开内容涉及聚合物树脂和聚合物膜的制备以及在多层膜中增强层间 粘合性能的用途。

### 背景技术

[0004] 塑料膜在构造气垫或气枕,例如在保护性包装应用中是有用的。气垫和气枕通常由单层或多层膜制造。常规的多层膜使用外部密封层,气体阻挡层和位于芯层与外层之间的衔接层(tie layer)。密封层起到密封多层膜的一部分到相同或第二多层膜的另一部分上的作用。衔接层充当粘合层,以连接密封层和芯层。

[0005] 在一些情况下,气垫和气枕产品可以由使用者来充气。例如,使用者可对多层膜的两层之间的空腔充气,然后密封该空腔,以捕获在其内的空气。这一工艺的优点是未充气的气垫或气枕产品比充气产品占据较小的空间,从而降低运输成本以及允许使用者控制充气量。

[0006] 已公开了在包装应用中使用的多层膜,其包括聚酰胺和/或乙烯乙烯醇(EVOH)的气体阻挡层和聚烯烃,例如聚乙烯的外层。由于这些功能层由对彼此具有差的粘合品质的树脂制造(即,差的层间粘合性),因此,在外层和芯层之间布置粘合层。在密封层和阻挡层之间具有衔接层的这种膜例如描述于美国专利Nos.6,982,113;7,018,495;和7,223,461中。已知的粘合层树脂包括化学改性的聚烯烃,它可粘结聚烯烃外层和聚酰胺或EVOH气体阻挡层二者。在这些类型的应用中使用的常规粘合层是马来酸酐(MAH)接枝的聚乙烯均聚物或共聚物。

[0007] 期望粘合材料的薄膜层的改进系统,否则所述系统不会粘合或者不会强力粘合。

[0008] 发明概述

[0009] 本文描述了一种多层聚合物膜。一个实施方案包括气体阻挡层和密封层。该气体阻挡层可主要由主要的阻挡层材料制成,所述主要的阻挡层材料是对气体具有提高的不可渗透性的第一聚合物材料且具有材料性能。密封层直接粘结到气体阻挡层上,它主要由主要的密封层材料制成,所述主要的密封层材料是聚乙烯的第二聚合物材料,其中对于在共挤出期间,生产第一和第二聚合物材料的高度粘合粘结体来说,第一和第二聚合物材料的材料性能可以不相容。优选地,气体阻挡层或密封层由共混的聚合物材料制成,所述共混的聚合物材料包括各自主要的材料和第三聚合物材料的共混物。可共混用量足以改进气体阻挡层或密封层中各自主要材料的材料性能的第三聚合物材料,以便通过共挤出,密封层可挡层或密封层中各自主要材料的材料性能的第三聚合物材料,以便通过共挤出,密封层可

在高粘合性下直接粘结到阻挡层上。在一个实施方案中,主要材料中的至少一种是密度低于HDPE的聚乙烯。

[0010] 在一个实施方案中,密封层是一种共混的聚合物材料,且包括第二和第三聚合物材料的共混物。在另一实施方案中,气体阻挡层包括第一和第三聚合物材料的共混物。

[0011] 在一些实施方案中,改进的材料性能是极性。一般地,第一材料可以是极性材料(具有附着于聚合物主链上的原子或基团,例如荷负电或荷正电的基团),而第二材料一般地是非极性的且缺少显著量的极性原子或基团。这一极性差别通常抑制通过共挤出而层间粘结粘合第一和第二聚合物。然而,第三材料提高共混材料的极性,其足以允许在高的层间粘结粘合(例如大于约11b./in或1.75N/cm(例如T-剥离试验))下,粘结共混材料到第一聚合物上。共混的材料可包括具有极性基团的聚合物,所述极性基团可共价或非共价地与第一材料的聚合物键合。在一些实施方案中,密封层是可热密封到具有类似组成的另一膜的密封层上的。

[0012] 在另一实施方案中,共混的材料主要包括第二材料,和第一材料由含聚酰胺或乙烯乙烯醇的树脂生产。在另一实施方案中,第二材料是非极性的聚乙烯;和第三材料是极性聚乙烯。在另一实施方案中,第二材料是未改性的聚乙烯;和第三材料是改性聚乙烯。例如,第二材料可以是选自茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE),低密度聚乙烯(LDPE),线性低密度聚乙烯(LLDPE),中密度聚乙烯(MDPE)或高密度聚乙烯(HDPE)中的未改性聚乙烯;和第三材料可以是极性聚合物,例如离聚物,高乙酸乙烯酯含量的EVA共聚物,或改性聚乙烯,例如马来酸酐改性的低密度或线性低密度聚乙烯(mLLDPE,LDPE,LLDPE或HDPE),其中若第一或第三聚合物材料之一包括HDPE,则另一材料不包括HDPE。

[0013] 在一个实施方案中,多层膜在阻挡层的相对侧上具有另一密封层。例如,多层膜可具有对称布局的层,例如具有在膜的相对暴露的主表面上布置的密封层。在多层膜的一些实施方案中,阻挡和/或密封层包括类似组成的多层子层。在许多实施方案中,多层膜具有总的厚度,和阻挡层的厚度小于或等于多层膜总厚度的20%。在一些实施方案中,多层膜是含多层膜的上覆层片(plies)的转化膜,在限定可充气腔室的图案内其具有密封到彼此上的每一层片中的密封层,其中该图案可限定与起始流体连通的充气区域,该充气区域被构造为接收到达充气腔室的喷嘴。

[0014] 本文还公开了通过共挤出第一材料和共混的聚合物材料,制造多层膜的方法。还公开了生产保护性包装用的可充气和可密封膜的方法,该方法包括热密封多层膜的上覆层片,例如其中在限定与充气区域相连的可充气腔室的图案内,每一层片中的密封层密封到彼此上,所述充气区域接收到达该腔室的喷嘴。在一些实施方案中,制造保护性包装的方法包括在多层膜的层片之间注入空气,使腔室充气,并密封充气腔室,以密封在其内的空气并提供充气枕。

[0015] 在一些情况下,构造转化多层膜,使得当腔室被充气和热密封以提供气垫时,在蠕变试验中,在7天内,在0.1psi的负载下,该气垫显示出小于约3%的损失。在进一步的情况下,构造多层膜,使得当腔室被充气和热密封以提供气垫时,在真空/高位(altitude)测试中,在-13英寸Hg的压力下,该气垫显示出小于约9%的损失。

[0016] 附图简述

[0017] 图1是多层膜的实施方案的截面视图;

[0018] 图2和3是具有各自通过多层子层形成的密封层的多层膜的实施方案的截面视图:

[0019] 图4是具有通过多层子层形成的阻挡层的多层膜的实施方案的截面视图:

[0020] 图5是其中阻挡和密封层各自通过多层子层形成的多层膜的实施方案的截面视图:

[0021] 图6是制造例如在图3和5中所示的7层共挤出层膜的共挤出模头的示意性剖视图;

[0022] 图7是为在可充气的保护性包装充气与密封器件上进料而转化的多层膜的实施方案的图解视图;

[0023] 图8是描述多层膜的各种实施方案的表格;

[0024] 图9是显示图7中某些多层膜分析的表格;

[0025] 图10是描述不具有衔接层的多层膜,以及含位于密封层和阻挡层之间的衔接层的膜的各种实施方案的表格:和

[0026] 图11是描述图10的多层膜和不具有阻挡层的对照层的分析的表格。

[0027] 详细说明

[0028] 本发明的公开内容涉及多层膜,例如在保护性包装中使用的多层膜。在一些实施方案中,在制造气垫或气枕中使用多层膜。在许多情况下,多层膜包括气体阻挡层和密封层,但不具有位于气体阻挡层和密封层之间的衔接层。不具有衔接层的多层膜实施方案可在气体阻挡层和密封层之间显示出提高的粘合性能。密封层是相对于气体阻挡层,导致具有优越粘合性能的树脂的聚合物化合物混合物。

[0029] 多层膜的优选实施方案不要求位于气体阻挡层和密封层之间的衔接层或粘合层。相反,密封层被构造为直接粘合到气体阻挡层上,因为它具有与它对阻挡层具有粘合性有关的特征,所述密封层例如通过在粘合改性剂材料内共混,被改性为与气体阻挡层的那些特征更加相容,以提供具有提高的粘合性能的密封层以供例如在共挤出工艺期间遇到的条件下粘合到阻挡层的材料上。粘合改性剂材料可以是衔接层材料,它被事先提供为独立的层,以粘合密封层到阻挡层上。

[0030] 所公开的多层膜和制造多层膜的方法可提供多层阻挡膜的更加有效与经济的生产方法。在许多实施方案中,可使用不那么复杂的方法和机械,制造所公开的膜。在许多实施方案中,可使用两种树脂和三层模头共挤出机,制造所公开的膜。因此,所公开的膜和方法提供生产具有较低成本的膜。在一些情况下,使用较少的层可提供较低厚度的膜。

[0031] 参考图1,在多层膜10的一个实施方案中,密封层12被定位为膜的层片(ply)的外层。阻挡层14布置在密封层12之间作为膜层片的芯。可在没有任何子层的情况下,采用三层模头共挤出机,共挤出每一密封层和阻挡层12,14作为单一的共挤出层,形成这一实施方案,从而使得该层本身为单层。

[0032] 可在没有位于阻挡层和密封层之间的粘合层情况下,将所公开的密封层直接粘合到气体阻挡层上。在一些实施方案中,密封层可以是单层或者密封层可包括具有未改性聚乙烯和粘合改性剂的混合物的相同或类似组成的两层或更多层子层,所述粘合改性剂可包括酸酐改性的聚乙烯或其他合适的粘合性提高及或衔接材料。例如,图2的多层膜20具有密封层22,所述密封层22各自由两层子层26形成,和图3的多层膜30具有密封层32,所述密封层32各自由三层子层36形成。在膜的气体阻挡层周围的截面上,在图1-5中的层和子层优选对称排列。这一层布局有助于保持膜平坦,这与平面外弯曲或者变为波浪形相反,但要预见

到,可备选地制造不对称的实施方案。一个实施方案在一个外表面上具有密封层,和在另一外表面上具有阻挡层,和一个实施方案具有仅仅一层密封层和一层阻挡层。

[0033] 一起共挤出且具有相同材料的子层典型地充当单一层。在许多实施方案中,每一层或子层典型地由挤出机内的单一进料通道提供。通过每一进料通道生产的各层和子层从挤出机模头中共挤出,生产不具有任何子层结合来形成层的多层膜。因此,可使用具有三个或更多个进料通道的模头,形成具有三层的实施方案,且额外的进料通道含有与相邻的进料通道相同或类似的聚合物,以生产一层或多层的子层。在各种实施方案中,模头共挤出机可具有偶数或奇数个进料通道。在各种实施方案中,模头内的通道数量可以大于或等于3,例如4,5,6,7或更多。在一些情况下,模头内的通道数量可以显著大于多层膜内的层数。

[0034] 多层膜内的阻挡层优选由对空气或流体具有增加的不可渗透性的材料制造,其中期望所述空气或流体被膜容纳。在一些实施方案中,阻挡层可包括具有相同或类似组成的两层或更多层子层,和在其他实施方案中,阻挡层可包括不同的组成。例如,尽管图1-3的膜10,20,30具有单一的阻挡层14,24,34,且不具有子层,进而提供单层阻挡层;但图4的多层膜40具有由三层子层48a,b形成的阻挡层44。图5的多层膜50具有由三层子层58a,b形成的阻挡层54,并具有各自由两层子层56形成的密封层52。图1-5所示的每一实施方案具有仅仅三层,亦即夹在两层密封层之间的阻挡层。其他实施方案可具有额外的层,例如额外的内层,典型地在一对阻挡层内部的额外的内层,若该结构要保持对称的话。

[0035] 图6示出了共挤出多层膜层/子层,例如图3和5的实施方案和图8的实施例1用的吹塑挤出机模头70。典型地,空气在该附图中向上吹进入到开口72内,和热空气通过管道73提取。使阻挡层和密封层74,76(或子层)的材料熔融,并通过挤出机模头内部的同心进料通道78进料。多层挤出在模口79处离开,和吹过的空气在管状膜内部形成挤出材料,通过空气流入到在其内的空气柱中以气泡形式充气。共挤出的层粘合到彼此上,当它们硬化时,因为密封层材料具有提高的粘合性能。可进行其他挤出或制造工艺,形成多层膜材料的管状或非管状平片,例如流延膜挤出,它典型地使用平坦的线性模口并形成在两个侧面边缘处终止的多层膜材料的片材。

[0036] 聚合物

[0037] 所公开的多层膜包括由不同组成的聚合物制成的层。在一些实施方案中,所公开的层可选自乙烯,酰胺,或乙烯基聚合物,共聚物,及其组合。

[0038] 所公开的聚合物可以是极性或非极性的。本文中所使用的极性分子是指在一些环境中具有电荷的聚合物或聚合物上的分子。极性分子或聚合物可与其他极性分子例如通过氢键键合相互作用。分子的极性通常影响其他特征,例如熔点。在一些实施方案中,极性聚合物可具有带相反电荷的原子的基团。

[0039] 所公开的密封层和阻挡层可包括主要的材料。在许多情况下,气体阻挡层可主要由主要的阻挡层材料制造,所述主要的阻挡层材料是对气体具有提高的不可渗透性的第一聚合物材料且具有材料性能。在许多情况下,密封层主要由主要的密封层材料制成,所述主要的密封层材料是聚乙烯的第二聚合物材料,它对另一密封层提供提高的密封,和其中对于在共挤出期间,生产第一和第二聚合物材料的高度粘合粘结体来说,第一和第二聚合物材料的材料性能不相容。密封层中所公开的乙烯聚合物可以是聚乙烯的基本上非极性形式。在许多情况下,乙烯聚合物可以是由共聚乙烯和另一烯烃单体,例如α-烯烃制造的聚烯

烃。乙烯聚合物可以选自低,中,高密度聚乙烯,或其组合。在一些情况下,各种聚乙烯的密度可以变化,但在许多情况下,低密度聚乙烯的密度可以例如为小于或等于约0.905至约0.930g/cm³,中密度聚乙烯的密度可以是例如约0.930至约0.940g/cm³,和高密度聚乙烯的密度可以是例如约0.940至约0.965g/cm³或更大。乙烯聚合物可以选自线性低密度聚乙烯(LLDPE),茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE),高密度聚乙烯(HDPE),中密度聚乙烯(MDPE),和低密度聚乙烯(LDPE)。

[0040] 在一些实施方案中,极性聚合物可以是被改性以赋予极性特征的非极性聚乙烯。在其他实施方案中,极性聚合物是离聚物(例如,乙烯和甲基丙烯酸的共聚物,E/MAA),高乙酸乙烯酯含量的EVA共聚物,或具有极性特征的其他聚合物。在一个实施方案中,改性聚乙烯可以是酸酐改性的聚乙烯。在一些实施方案中,酸酐接枝到烯烃聚合物或共聚物上。当与聚酰胺和其他含乙烯的聚合物(例如,EVOH)共挤出时,改性聚乙烯聚合物可以快速反应。在一些情况下,含改性聚乙烯的一层或子层可以与其他层或子层,例如含阻挡层的子层或层形成共价键,氢键和/或偶极-偶极相互作用。在许多实施方案中,聚乙烯聚合物的改性可增加键合可获得的聚乙烯上的原子数,例如用马来酸酐改性聚乙烯将乙酰基加成到聚乙烯上,然后它可与阻挡层的极性基团,例如尼龙主链上的氢原子键合。改性聚乙烯也可与尼龙主链上的其他基团以及其他阻挡层上的极性基团,例如EVOH上的醇基形成化学键。在一些实施方案中,改性聚乙烯可与未改性的聚乙烯形成链缠结和/或范德华相互作用。

[0041] 也可使用乙烯和其他分子的混合物。例如,乙烯乙烯醇(EVOH)是乙烯和乙烯醇的共聚物。EVOH具有极性特征,且可辅助生成气体阻挡层。EVOH可通过聚合乙烯和乙酸乙烯酯,得到乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA),接着水解来制备。EVOH可通过皂化乙烯-乙酸乙烯酯共聚物来获得。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可通过已知的聚合,例如溶液聚合,悬浮聚合,乳液聚合和类似聚合方法来生产,和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的皂化也可通过已知方法来进行。典型地,借助高压的高压釜和管状工艺生产EVA树脂。

[0042] 聚酰胺是沿着分子链结构具有酰胺键的高分子量的聚合物。聚酰胺是一种极性聚合物。尼龙聚酰胺(它是合成聚酰胺)具有高强度,刚度,耐磨性和耐化学性以及对气体,例如氧气低的渗透性的有利物理性能。

[0043] 本文公开的聚合物和共聚物可包括各种添加剂。在一些情况下,可在挤出工艺期间添加添加剂。在一些实施方案中,添加剂可以是着色剂,抗静电剂,纳米颗粒,纳米颗粒粘土,防雾剂,填料,淀粉,CaCO<sub>3</sub>,爽滑剂和/或防粘剂。可将添加剂掺入到树脂内,或者可在挤出期间掺入添加剂。在一些实施方案中,添加剂可辅助改性阻挡层,例如降低氧转移。在一些实施方案中,添加剂,例如爽滑剂和/或防粘剂可辅助控制膜表面的摩擦和/或粘合性。在一些情况下,爽滑剂和/或防粘剂可辅助控制相邻膜表面的摩擦和/或粘合性。

#### [0044] 阻挡层

[0045] 所公开的多层膜可包括产生气体阻挡的一层或多层阻挡层。在一些实施方案中,阻挡层由对给定气体的渗透性小于多层膜中其他层的树脂制造。在一些情况下,气体可以是环境空气或加压空气,例如氧气,氮气,二氧化碳,等,或其组合。在许多实施方案中,气体阻挡层可包括选自乙烯-乙烯醇共聚物,聚酰胺,其他合适的聚合物或其组合中的聚合物。可以改变阻挡层的厚度,对气体通过多层膜传输产生有效的阻挡,提供具有充足强度的多层膜,提供具有充足耐久性的多层膜,或这些品质的组合。在阻挡层内使用聚酰胺可辅助增

加所公开的多层膜的耐久性。

[0046] 当针对其可渗透性选择时,可基于它的氧传输速率("0TR")选择阻挡层的材料。可通过本领域已知的测试工序,例如ASTM D3985,测量0TR。在一些情况下,0TR小于约100cc/100in.<sup>2</sup>/day。在一些实施方案中,0TR小于约30,20,或10。尼龙聚合物和共聚物(例如,尼龙6,尼龙6/6.6等)和/或乙烯乙烯醇(乙烯含量变化的EVOH,例如38%乙烯或约15%-50%乙烯)可例如用作气体阻挡层,尽管备选的实施方案可使用其他合适的阻挡层。

[0047] 在一些实施方案中,阻挡聚合物可以与聚乙烯共混,例如尼龙或EVOH可与聚乙烯和/或极性聚合物(例如,改性聚乙烯;离聚物,或高乙酸乙烯酯含量的EVA共聚物)共混。在一些情况下,尼龙或EVOH与LLDPE和/或改性LLDPE共混,形成阻挡层。在其中聚乙烯(改性和/或未改性)共混到阻挡层内的许多实施方案中,在阻挡层内聚乙烯的用量小于约25%,和优选小于约10%。在优选的实施方案中,选择阻挡层的厚度足以提供膜所需的不透气性,和优选还坚韧,抗撕裂,和耐久性。

[0048] 阻挡层可具有类似或不同材料的多层子层。例如,相同材料的若干子层可从挤出机模头内的相邻通道中共挤出。在具有形成阻挡子层的不同材料的一个实施方案中,阻挡层具有尼龙和EVOH的组成,例如具有夹在EVOH层之间的尼龙子层,或者夹在尼龙层之间的EVOH子层。如上所述,这些阻挡子层可以与其他聚乙烯聚合物共混,生成子层。阻挡层典型地为内层或芯层,和密封层典型地为膜片层的外层,但备选的实施方案具有夹在密封层和第二阻挡层之间的第一阻挡层。在大多数情况下,多层膜包括占据模头中心通道且可以夹在类似数量密封层之间的阻挡层,或子层。例如,7层模头挤出机可在层4处具有阻挡层,和密封层在层1-3和5-7处具有密封层。在其他情况下,阻挡子层可以偏离(offset),例如阻挡层可以在通道层3处进料到7个通道模头内,而密封层在通道层1,2,4,5,6,和7处进料到该模头内。在这些和一些其他实施方案中,密封层的厚度不对称。也就是说,一层密封层比其他厚。在一些情况下,在阻挡层一面上的密封层可包括比相对侧上的密封层更少或更多的子层。在其他实施方案中,膜可包括单一的阻挡层和单一的密封层,二者均可包括子层。

[0049] 密封层

[0050] 优选选择密封层,以允许该多层膜密封到相同或类似组成的另一膜片层上。例如, 其他片层可通过在自身上折叠多层膜而提供。可通过合适的方法,其中包括声波,热或粘合 剂密封,将密封层密封到另一类似的密封层上。

[0051] 在一个实施方案中,密封层由聚乙烯树脂制造或者主要由聚乙烯树脂制造。在一些实施方案中,密封层选自LDPE(低密度聚乙烯),LLDPE(线性低密度聚乙烯),mLLDPE(茂金属线性低密度聚乙烯),HDPE(高密度聚乙烯)或其组合。

[0052] 密封层可以是改性和未改性聚乙烯的混合物或共混物。改性聚乙烯可通过在聚乙烯上接枝一个或多个分子,以辅助赋予聚乙烯极性特征而生成。在一些实施方案中,该分子是在聚烯烃或聚乙烯上的马来酸酐。在一些情况下,改性聚乙烯是改性LDPE或LLDPE。主要的密封层材料典型地对阻挡层具有差的层间粘合性,也就是说,在挤出工艺中,典型的密封层没有很好地粘合到阻挡层上。改性目前公开的密封层,以改进其对阻挡层的粘合性并提高层间粘合性。在一个实施方案中,与未改性聚乙烯相比,改性聚乙烯显著较好地粘合到阻挡层树脂上。在一些情况下,改性聚乙烯可以基于酸酐水平表征为高,中或低马来酸酐含量树脂。可使用备选材料,所述备选材料优选可热密封到膜的另一片层的另一层上。

[0053] 优选改性密封层的主要材料,以提高材料性能,例如它的极性特征。在许多实施方案中,可改性密封层,使得它的非极性较小。例如,可改性密封层的极性特征,使得与未改性的密封层相比,它更加类似于阻挡层。在许多实施方案中,含有改性聚乙烯的密封层树脂的极性显著大于不具有改性聚乙烯的密封层(它是非极性的)的极性。因此,共混的树脂将产生具有非极性特征的聚合物链(未改性聚乙烯)和具有极性特征的聚合物链(改性聚乙烯)的密封层。可通过共混树脂内改性聚乙烯的改性程度(它可被描述为高,中或低)和/或相对浓度,影响共混树脂中密封层的极性程度。在许多实施方案中,密封层包括具有极性原子或基团的聚乙烯聚合物。改性程度可反映每一聚合物上极性原子或基团的数量和/或极性原子或基团的类型。

[0054] 在一个实施方案中,密封层是改性和未改性聚乙烯的共混物。在许多实施方案中,改性聚乙烯被改性,以增加聚乙烯上极性原子或基团的数量。在许多实施方案中,所公开的多层膜中每一密封层12包括酸酐改性的聚乙烯和未改性聚乙烯的混合物。在一些情况下,改性与未改性聚乙烯之比为约0.5-3:9.5-7。在一个实施方案中,该比值为1:9。在另一实施方案中,该比值可以是1:4。备选的实施方案使用其他合适的比值。优选选择在密封层内改性聚乙烯的用量,以提供对阻挡层所需水平的粘合性,多层膜的可密封性和/或耐久性。在许多情况下,通过增加酸酐改性的聚乙烯用量,或者增加改性聚乙烯内马来酸酐的水平,来增加密封层的粘合性。

[0055] 在一些情况下,共混树脂包括酸酐改性的LLDPE和未改性的LLDPE。在一些情况下,在改性LLDPE内酸酐的水平可以是高,中等或低的。取决于在改性聚乙烯树脂内的酸酐水平和密封层的所需粘合性,可调节在共混树脂内改性聚乙烯的百分比或用量。在大多数情况下,较高含量的马来酸酐含量将提高共混树脂层的粘合性。在其中改性聚乙烯是高含量马来酸酐的一些情况下,改性聚乙烯对未改性聚乙烯之比可以低。在其中改性聚乙烯是低含量马来酸酐的情况下,改性聚乙烯的百分比可以较高。

[0056] 在其中密封层包括改性和未改性聚乙烯的共混物的许多情况下,共混树脂的熔融温度可以大于约400°F。在一些情况下,共混树脂的熔融温度可以是约425°F,或约410-440°F。在一些情况下,可以选择共混树脂的熔融温度,以辅助增加阻挡层和密封层之间的粘合性。在一些情况下,共混树脂层的粘合性可随较低的熔融温度而降低。在一些实施方案中,阻挡层树脂,例如含有尼龙和/或EVOH的树脂的熔融温度典型地高于密封层树脂的熔融温度,和在一些实施方案中,它可辅助生成多层膜,以提高密封层的熔融温度。在许多情况下,具有较高熔融温度的密封层可要求加热膜到较高温度,以实现密封。

[0057] 密封-阻挡层粘合

[0058] 所公开的多层膜包括与阻挡层接触的密封层。改性所公开的密封层的组成,使得能在充足强度下粘合到具有不同组成的阻挡层上,且在阻挡层和密封层之间没有布置粘合层。在一些情况下,可以例如通过改变密封层内改性聚乙烯的用量,例如通过改变改性聚乙烯内马来酸酐的含量,和/或通过改变密封层的熔融温度来控制密封层的粘合性。

[0059] 在许多情况下,选择为提供密封层中聚乙烯树脂而共混的改性聚乙烯和未改性聚乙烯的用量,以提供将密封层和阻挡层分离所需的非常高的剥离力,防止脱层或者确保它几乎不会发生。在一些实施方案中,层间粘合性足够高,以致于剥离力不可能精确地测量。在大多数实施方案中,可例如通过其中在自身上回拉层的标准的180°剥离强度试验,测量

在阻挡层和密封层之间的粘合粘结力。在大多数实施方案中,目前要求保护的多层材料的剥离强度大于约200g力。在一些实施方案中,层间粘合是高粘合粘结,使得通过标准ASTM,180°剥离强度测试测量的剥离强度大于约400g力。在一些情况下,剥离强度可以用1b./in.或N/cm表达,和目前要求保护的多层材料的剥离强度大于约0.5或1.01b./in,或约0.9或1.75N/cm,例如在T-剥离试验(例如ASTM D1876)中测量。在优选的情况下,要求保护的多层膜的T-剥离强度高于2或2.5N/cm,和在一些情况下,该剥离强度(例如,T-剥离或180°剥离)高于一层或两层的剥离强度,结果在它们从彼此上剥离之前,各层本身断裂。在含改性和未改性聚乙烯的这一共混树脂中,两种聚乙烯可在挤出期间借助范德华相互作用缠结和/或键合。改性和未改性聚乙烯可作为固体粒料粒状物,例如回用料,粒料或其他粒状物的混合物提供到挤出机内。

[0060] 可作为具有相同或类似组成的多层子层,挤出密封层。可使用多个相邻的挤出模头通道,共挤出多层子层,所述多层子层键合,形成单一密封层。可进行这种共挤出,得到具有与通过单一层模头挤出的单层密封层类似特征和行为的密封层。

[0061] 密封层和阻挡层之间的键合可以是借助共价或非共价键,这取决于所使用的材料。在一些情况下,非共价键合可包括氢键键合,离子键合,静电键合,范德华力键合,和疏水相互作用。在例如其中密封层包括酸酐改性的聚乙烯且与EVOH或聚酰胺的阻挡层相邻地布置的一些情况下,改性酸酐中的酸酐基团共价键合到阻挡层的羟基上,和在酸酐基团与阻挡层中的酰胺或羟基之间发生氢键键合。

[0062] 厚度

[0063] 典型的多层膜的厚度为约0.5-2mi1,更典型地约0.75-1.25mi1,和典型的膜的总厚度为约1mi1。典型地,单独层的厚度为多层膜总厚度的约1%至99%。典型地,阻挡层可以是多层膜总厚度的约1%至20%,和典型地密封层可以是多层膜总厚度的约99%至50%,在许多实施方案中,密封层为至少70%,但更优选至少80%,且每一单独的密封层为约49.5%至40%。可如下所述,在备选的实施方案中,使用其他合适的厚度。

[0064] 典型地,阻挡层的厚度64为至少约1%至小于约20%,而优选的实施方案可以是约3%至17%,在其他情况下,阻挡层的厚度可以是多层膜厚度60的约5%,10%,或15%(尽管相对于图1示出了该厚度,但它们可视需要涉及其他实施方案)。在各类包装中使用的一些实施方案可受益于较厚的阻挡层,例如在其中期望非常低氧传输速率的情况下。在另一实施方案中,阻挡层大于多层膜总厚度的20%,在一些情况下,最多约25%,30%或更多,但在备选的实施方案中可使用其他合适的厚度。在一些实施方案中,阻挡层的厚度可以是多层膜总厚度的约1%至7%。在其他情况下,阻挡层可以是多层膜总厚度的约5%,10%,或15%。在进一步的实施方案中,阻挡层可以是多层膜总厚度的约30-1%,25-5%,或20-10%。在大多数情况下,阻挡层的厚度足以供阻挡层充当气体阻挡层。在许多实施方案中,含尼龙的阻挡层的厚度可以大于含EVOH的阻挡层,例如分别大大约3-15%和约1-10%。在例如其中阻挡层是EVOH的优选的情况下,阻挡层可以是多层膜总厚度的约5%。在例如其中阻挡层是尼龙的另一情况下,阻挡层可以是多层膜总厚度的约10%。在其中阻挡层包括位于两层尼龙阻挡子层之间的芯EVOH子层的另一情况下,EVOH子层可以是多层膜总厚度的约1-7%,和每一尼龙子层可以是多层膜总厚度的约1-7%。

[0065] 在一些实施方案中,密封层的厚度可以是多层膜总厚度的约80-99%(尽管相对于

图1示出了厚度,但它们可视需要涉及其他实施方案)。在一些情况下,每一密封层可以是多层膜总厚度的约47.5%,45%,或42.5%。在其中密封层包括两层或更多层子层的情况下,每一子层可具有相同厚度,例如在其中每一密封层为多层膜总厚度的45%和密封层包括三层子层的情况下,每一子层是多层膜总厚度的15%。

[0066] 如上所述,一层中的子层可包括不同的厚度。例如,参考其中层22包括两层子层26的图2,两层子层26可具有不同的厚度。

[0067] 挤出

[0068] 可通过许多公知的挤出或共挤出技术中的任何一种,形成本发明的膜,尽管会预见到生产多层膜的其他方法。在一些情况下,可在不同温度下挤出不同层,以允许每一层的材料熔融和挤出,且改性密封层的组成,以辅助粘合到阻挡层的材料上。在一些实施方案中,阻挡层,和常常进一步的内层在比密封层的挤出温度高的温度下挤出。在一些情况下,可通过改变挤出温度来改变挤出层的粘合性。

[0069] 合适的共挤出工艺包括吹胀挤塑,其中可将组合物在熔融态下挤出通过环形模头,然后吹胀并冷却,形成管状吹胀膜。在一些情况下,吹胀薄膜管道可以被切开并展开,形成平膜,和在其他情况下,它在其管状构造中进一步被转化。在骤冷挤出工艺中,例如每一层树脂可共挤出通过供料头和模头组件。例如,可将组合物在熔融态下挤出通过平模,然后冷却,形成膜。

[0070] 膜的转化和用途

[0071] 对于保护性包装应用来说,可通过以预定的图案热密封多层膜的两个片层到彼此上,转化多层膜,然后可用流体,优选气体,例如空气充气。在许多情况下,充气膜可由用户密封,正例如在美国专利No.7,862,870和美国专利申请No.13/844,658中所公开的。可构造转化膜以供在连续充气和密封器件中使用,正如在'658申请或美国专利Nos.8,454,779和8,061,110中所公开的。可使用就地转化,充气密封片材的器件,例如在美国专利No.6,789,376中所公开的。或者,可构造该膜以供单一充气操作,且可在多层膜的片材之间提供有检测阀,例如在美国专利申请公布No.2004/0163991中所公开的。在其他实施方案中,可在用泡沫前体填充膜的器件中使用该膜并密封该膜用于在袋内泡沫体(foam-in-bag)的保护性包装,例如在美国专利申请公布No 2013/0047552中所公开的。

[0072] 参考图7,在膜的转化以提供密封图案制造保护性包装材料79期间,可使管状膜材料变平,提供材料的上覆片层80,81,或者若该材料为非管状,则它可以被C-折叠,例如提供上覆片层。将密封图案82施加到膜的两个片层80,81上,密封该片层中的接触密封层到彼此上。在该图所示的实施方案中,密封图案82提供充气区域,所述充气区域可以是通道84,以接收充气喷嘴,和横向密封件86,以限定独立的可充气腔室88。尽管通道84除了到达腔室88以外,在径向方向上密闭,以完全包围在通道84内接收的伸长的喷嘴,但备选的实施方案具有开放的充气区域,例如包括具有从入口相对处进入腔室88内的独立边缘的两个片状悬垂物(flap),在充气区域内在其间接收喷嘴。这种片状悬垂物可以在充气喷嘴周围挤压,使气体吹入到腔室88的入口内。腔室88的边缘96优选密闭,例如通过在C-型折叠膜中折叠或者通过纵向密封密闭,当两个独立的片层在彼此上铺设,形成可充气保护性包装枕的相对壁时,这典型地被使用。纵向密封片段90辅助限制腔室88的高度,一旦充气并在充气保护性包装内提供绞合线时。也可施加弱化的线,允许使用者从保护性包装材料79的其余原料中选

择性分离具有附着在彼此上的可变数量腔室88的充气的保护性包装材料79的长度。这种弱化的线 (weakened line) 可例如通过穿孔线92或者其他合适的结构提供。可例如在线94处,例如通过热密封或者其他合适的方法,施加密封线纵向跨过横向的密封线,将毗邻的密封层密封在一起,以密封充气腔室。可根据本领域已知的,例如在腔室内添加其他密封片段,与横向密封件86接触或者隔开。优选的密封操作牵涉例如通过熔融和冷却至少一部分密封层,充分地加热密封层粘着到彼此上。阻挡层保留气体,例如空气,或者其他流体在充气腔室内。在一些实施方案中,流体可以是泡沫。多层膜可以转化成构造体,并充气和密封,正例如在美国专利Nos.6,789,376;7,862,870;8,061,110;和8,454,779;美国专利申请公布No.2013/0047552;和美国专利申请No.13/844,658的内容中所公开的。

#### 实施例

[0073] 现采用操作例,阐述本发明的公开内容,所述操作例拟阐述公开内容的操作且并不打算视为限制性暗含对本发明公开内容的范围的限制。采用图8中概述的构造,制造以下实施例。还预见到其他实施方案。

[0074] 实施例1:具有聚酰胺尼龙阻挡层的7层共挤出层膜(图3):

[0075] 将尼龙阻挡层34布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层32之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,作为单一共挤出层制造阻挡层34,和通过共挤出相同组成的三层子层,形成每一密封层32。

[0076] 尼龙阻挡层34的厚度64是多层膜30的总厚度60的10%。每一密封层子层36的厚度66是多层膜总厚度60的15%。因此,两层密封层32各自占多层膜30的总厚度60的45%。

[0077] 实施例2:具有乙烯乙烯醇阻挡层的7层共挤出层膜(图3):

[0078] 将单次挤出的EVOH,阻挡层34芯布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层32之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,作为单一共挤出层制造阻挡层34,和通过共挤出相同组成的三层子层,形成每一密封层32。

[0079] EVOH阻挡层34的厚度64为多层膜30的总厚度60的5%。每一密封层子层36的厚度66是多层膜总厚度60的15.83%。因此,两层密封层32各自占多层膜30的总厚度60的47.5%。

[0080] 实施例3:具有乙烯乙烯醇和聚酰胺尼龙阻挡层的7层共挤出层膜(图5):

[0081] 将阻挡层54布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层52之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,阻挡层54由夹在两层尼龙子层58b之间的EVOH芯子层58a制成,并通过共挤出相同组成的两层子层形成每一密封层52。

[0082] EVOH和尼龙子层54a,b各自的厚度为多层膜50的总厚度60的5%。每一密封层子层56的厚度66为多层膜的总厚度60的21.25%。因此,两层密封层52各自占多层膜50的总厚度60的42.5%。

[0083] 实施例4:具有聚酰胺尼龙阻挡层的5层共挤出层膜(图2):

[0084] 将尼龙阻挡层24芯布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层22之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,作为单一的共挤出层制造阻挡层24,且通过共挤出相同组成的两层子层,形成每一密封层22。

[0085] 尼龙阻挡层24的厚度64是多层膜20的总厚度60的10%。每一密封层子层26的厚度

66是多层膜总厚度60的22.5%。因此,两层密封层22各自占多层膜20的总厚度60的45%。

[0086] 实施例5:具有乙烯乙烯醇阻挡层的5层共挤出层膜(图2):

[0087] 将EVOH阻挡层24芯布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层22之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,作为单一的共挤出层制造阻挡层24,且通过共挤出相同组成的两层子层,形成每一密封层22。

[0088] EVOH阻挡层24的厚度64是多层膜20的总厚度60的5%。每一密封层子层26的厚度66是多层膜总厚度60的23.75%。因此,两层密封层22各自占多层膜20的总厚度60的47.5%。

[0089] 实施例6:具有乙烯乙烯醇和聚酰胺尼龙阻挡层的5层共挤出层膜(图4):

[0090] 将阻挡层44布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层42之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,阻挡层44由夹在两层尼龙子层48b之间的EVOH芯子层48a制成,且每一密封层42通过单一的共挤出层形成并具有相同的组成。

[0091] EVOH和尼龙子层44a,b各自的厚度为多层膜40的总厚度60的5%。两层密封层42各自占多层膜40的总厚度60的42.5%。

[0092] 实施例7:具有聚酰胺尼龙阻挡层的3层共挤出层膜(图1):

[0093] 将尼龙阻挡层14芯布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层12之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,作为单一的共挤出层制造每一阻挡层14和密封层12,和两层密封层12具有相同的组成。

[0094] 尼龙阻挡层14的厚度64是多层膜10的总厚度60的10%。两层密封层42各自占多层膜10的总厚度60的45%。

[0095] 实施例8:具有乙烯乙烯醇阻挡层的3层共挤出层膜(图1):

[0096] 将EVOH阻挡层14芯布置在含聚乙烯和酸酐改性聚乙烯的共混树脂的两层密封层12之间。聚乙烯:改性聚乙烯之比为90:10。在这一实施例中,作为单一的共挤出层制造每一阻挡层14和密封层12,和两层密封层12具有相同的组成。

[0097] EVOH阻挡层14的厚度64是多层膜10的总厚度60的5%。两层密封层42各自占多层膜10的总厚度60的47.5%。

[0098] 实施例9:测试7层膜和5层膜

[0099] 使用本领域公知的标准ASTM试验,检验实施例1和3的上述膜的物理特征。还使用这两种膜构造气垫,还测试所述气垫。比较来自这两种膜的结果与两种其他的膜,并概述于图9中。这两种比较膜是具有标准的改性聚乙烯衔接层的含有尼龙的膜(尼龙标准衔接层),和Flex(1.0)A4.1.0.PE单层膜。

[0100] 通过使用厚度的标准测量工序,测量膜的厚度,从而测定每一膜的厚度,且结果以单位mils(1/1000英寸)给出。

[0101] 使用标准ASTM D1894COF试验工序,测定膜的摩擦系数(COF)。在两个方向上测试 COF:内部到内部,和外部到外部。在图9中示出了结果。

[0102] 使用测定薄的塑料片材拉伸性能的ASTM D882标准试验方法,测定膜的拉伸强度。测试两个取向:相对于膜在其内挤出的方向取向的纵向(MD)和横向(TD)。利用这一试验测定拉伸强度,伸长率,屈服,和1%正割模量。断裂拉伸强度以psi给出。断裂伸长率%以起始样品长度的百分比给出。屈服以psi给出。1%正割模量也以psi给出。

[0103] 还使用标准ASTM D1709落镖冲击试验工序,测试膜的抗冲击性。

[0104] 还测量膜的光泽。在图9中以%形式给出了在45°角下撞击(striking)膜之后反射的光的百分比。

[0105] 还测量膜对光的散射,雾度。在这一试验中,偏移大于2.5°的通过膜透射的光的百分比以%形式给出。

[0106] 使用Elmendorf试验,测试膜的撕裂强度。在这一试验中,以g为单位给出在膜内切割点扩散所需的力。

[0107] 实施例10:气垫测试:

[0108] 使用实施例9的膜生成气垫。使用标准方法,测试充气气垫的爆破强度,真空,蠕变和下落(drop)测试。例如,根据本领域已知的FedEx标准方法,进行下落测试。在图9中概述了结果。

[0109] 实施例11:7层膜的测试:

[0110] 分析通过7个通道模头共挤出机制造的膜。在图10中列出了各种膜的组成:膜样品 是样品1-8和对照膜。对照膜不具有阻挡层。样品1-4包括尼龙阻挡层和样品5-8在阻挡层内包括EVOH。在图10中示出了在测试样品中所使用的各种树脂的组成。

[0111] 使用前面描述的方法,测试图10中描述的样品。另外,测试样品膜的氧传输速率 (0x Trans Rate或0TR) 和剥离力 (180°剥离强度试验)。所使用的方法如上所述。在图11中列出了来自该试验的结果。这些试验证明所公开的具有共混密封层的多层膜实施方案 (例如,样品3-4和7-8) 具有与具有位于阻挡层和密封层之间的衔接层的膜 (例如,样品1-2和5-6) 类似的性能特征。

[0112] 美国专利Nos.6,789,376;7,862,870;8,061,110;和8,454,779;美国专利申请公布No.2013/0047552;和美国专利申请No.13/844,658的内容在本文中通过参考引入。本文中所使用的术语"约"和"大约"应当一般地理解为是指相应的数值和数值范围二者。而且,本文中的所有数值范围应当理解为包括在该范围内的每一个整数。

[0113] 尽管本文公开了本发明的示意性实施方案,但要理解,本领域技术人员可设计许多改性和其他实施方案。例如,各种实施方案的特征可用于其他实施方案。因此,要理解,所附权利要求拟覆盖在本发明的精神和范围内的所有这种改性和实施方案。

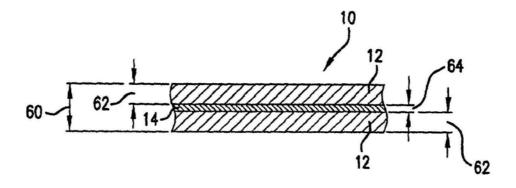


图1

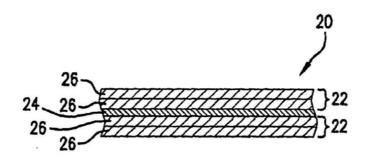


图2

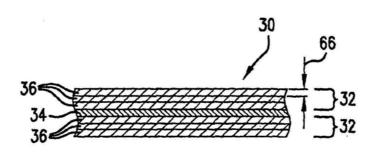


图3

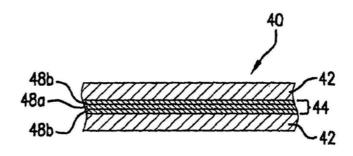


图4

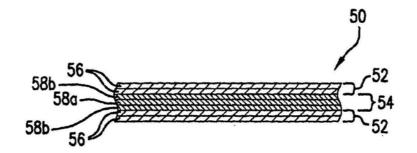


图5

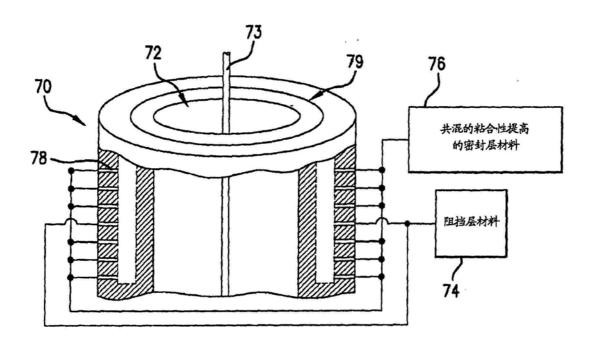
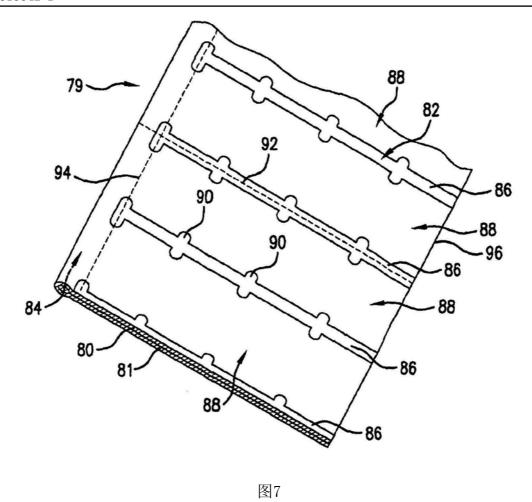


图6



# 7层共挤出层实施例

实施例	共挤出层1	共挤出层2	共挤出层3	共挤出层4	共挤出层5	共挤出层6	共挤出层7
1	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	Nylon	90% PE + 10% 衔接层	90% PE+10% 衔接层	90% PE + 109 衔接层
	15%	15%	15%	10%	15%	15%	15%
2	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	EVOH	90% PE+10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层
	15.83%	15.83%	15.83%	5%	15.83%	15.83%	15.83%
3	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	尼龙	ЕУОН	尼龙	90% PE + 10% 衔接层	90% PE+109 衔接层
	21.25%	21.25%	5.00%	5%	5.00%	21.25%	21.25%

### 5层共挤出层实施例

实施例	共挤出层1	共挤出层2	共挤出层3	共挤出层4	共挤出层5
4	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	尼龙	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层
	22.50%	22.50%	10%	22.50%	22.50%
5	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层	EVOH	90% PE + 10% 衔接层	90% PE + 10% 衔接层
	23.75%	23.75%	5%	23.75%	23.75%
6	90% PE + 10% 衔接层	尼龙	EVOH	尼龙	90% PE + 10% 衔接层
	42.50%	5.00%	5%	5.00%	42.50%

## 3层共挤出层实施例

	-,-,,	7 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	
实施例	共挤出层1	共挤出层2	共挤出层3
7	90% PE + 10% 衔接层	尼龙	90% PE + 10% 衔接层
	45.00%	10%	45.00%
8	90% PE + 10% 衔接层	EVOH	90% PE + 10% 衔接层
	47.50%	5%	47.50%

# 树脂

PE	mLLDPE, LDPE, HDPE或 LLDPE
衔接层	LL-MAH, 其他衔接材料
尼龙	尼龙 6, 66, 共混物
EVOH	各种乙烯含量

物理性能						
性能	试验	单位	<u>尼龙阻挡</u> 标准衔接层	实施例1	实施例3	Flex (1.0) A4.1.0 PE 单层
测量仪器	枪 原 尺子	mil inches	866.0	1.00		1.00
COF(内部到内部)	D1894		0.273	0.289	0.284	
COF (外部到外部) MD 拉伸强度	D1894	iso	0.127 5.083	0.124 4.803	0.3295 5.649	3825
TD 拉伸强度	D882	isd	4,891	5,198	5,367	5259
MD伸长率	D882	. %	440	495	462	391
TD 伸长率	D882	%	631	899	637	738
MD 屈服	D882	psi	1,938	1,756	2,142	
TD 屈服	D882	psi	2,022	2,023	2,142	
MD 1% 正割模量	D882	psi	49,700	47,798	59,993	
TD 1% 正割模量	D882	isd	54,335	58,517	60,751	
落縣冲击	D1709	grams	458.5	337	352	
光泽	02457	45deg, %	61.75	61.4	70.4	
客度	D1003	%	11.4	10.8	7.78	
ELMENDORF MD 1片层	D1922	grams	145	165	173	
ELMENDORF TD 1 片层	01922	grams	182	179	124	
宋祐倒10						
<b>死气产品测试</b> 爆破测试		%合格	100%	100%	100%	100%
真空/高位测试 (-13in HG)		%损失	7.2	8.1	8.3	10.6
檔变 (7天,0.1 PSI 负载)		%损失	3.0%	7.6%	2.4%	19.6%
下落测试 (FedEx 方法	_	故障行数	1	1	0	Э
		%故障	%9.0	%9.0	%0.0	1.8% 在箱内168行, w/5.5LB 重量
						į

图9

样品	<u> 层1</u>	<u> 层2</u>	<u>层3</u>	<u> 层4</u>	<u> 层5</u>	<u>居6</u>	<u>层7</u>
1	LLDPE	LLDPE	Tie 1	尼龙	衔接层1	LLDPE	LLDPE
	20%	20%	5%	10%	5%	20%	20%
2	LLDPE	LLDPE	Tie 2	尼龙	衔接层2	LLDPE	LLDPE
	20%	20%	5%	10%	5%	20%	20%
							000/ 11000
		88% LLDPE		尼龙		88% LLDPE	
3		+12%衔接层3				+12%衔接层3	
	15%	15%	15%	10%	15%	15%	15%
		ļ	<u> </u>		<u> </u>		
	88% LLDPE	88% LLDPE	88% LLDPE		88% LLDPE	88% LLDPE	88% LLDPE
4			+12%衔接层3	78% 尼龙 +19.5%LLDPE + 2.5%衔接层2			
	14.50%	14.50%	14.50%	13%	14.50%	14.50%	14.50%
5	LLDPE	LLDPE	Tie 1	EVOH	Tie 1	LLDPE	LLDPE
	21.25%	21.25%	5%	5%	5%	21.25%	21.25%
6	LLDPE	LLDPE	Tie 2	EVOH	Tie 2	LLDPE	LLDPE
	21.25%	21.25%	5%	5%	5%	21.25%	21.25%
_		88% LLDPE		5101		88% LLDPE	
7_			+12%衔接层3	EVOH		+12%衔接层3	
	15.83%	15.83%	15.83%	5%	15.83%	15.83%	15.83%
	88% LLDPE	88% LLDPE	88% LLDPE		88% LLDPE	88% LLDPE	88% LLDPE
8				78% EVOH + 19.5% LLDPE + 2.5% 衔接层2			1
	15.60%			6.41%	15.60%	15.60%	15.60%
	T						

### 树脂

		77 AFI	
LLDPE	Westlake	LT74147	1.0 MI, 0.920 g/cc, 1200 slip, 6500 AB
衔接层1	Dow	1353	2.0 MI, 0.921 g/cc, LL-MAH,低 MAH
衔接层2	Westlake	GA4402	2.0 MI, 0.919 g/cc, LL-MAH, 高 MAH
衔接层3	Westlake	GT4300	LL-MAH, 甚高
尼龙6	DSM	F132-C1	Akulon 等级
EVOH	Kuraray	H171	38% 乙烯含量

图10

	样品1	样品2	样品3	样品4	样品多	4品6	样品了	样品8	对照
CoF In/In	0.09	0.08	0.11	0.11	0.10	0.10	0.11	0.10	0.27
CoF Out/Out	0.11	0.10	0.13	0.13	0.11	0.12	0.12	0.11	0.29
家度,%	12.8	12.3	13.2	13.7	13	12.5	14.8	15.3	27.7
26',下的落镖冲击, g	317	284	214	209	128	137	110	89	392
Elmendorf 撕裂强度, g									
QW	134	151	108	99	375	352	588	419	277
TD	173	173	182	146	274	181	198		831
屈服拉伸强度, psi									
QW			2,675	2,570	3,170	2,965	3,310	2,820	
TD	2,235	2,295	2,270	2,265	2,100	1,245	2,170	2,095	1,475
断裂拉伸强度,bsi									
QW	4,095	3,485	4,350	3,385	5,450	5,180	5,695	5,080	3,525
OT	5,005	5,015	4,505	4,175	5,465	3,065	5,230	5,285	2,770
断裂仲长率, psi									
QW	535	365	465	390	062	815	825	785	470
αT	615	620	585	580	820	820	865	905	655
拉伸韧度,ft-lbs/cu in									
QW	1,265	785	1,115	875	2,155	2,135	2,335	1,990	900
ΩŢ	1,495	1,530	1,305	1,285	2,085	1,180	2,110	2,150	890
正割模量, psi									
MD	42	41,600	46,600	42,300	70,000	70,900	56,300	61,100	29,200
TD	27,600	46,300	61,900	62,800	64,200	71,000	86,600	65,200	36,800
穿孔									
渗透,in	2.6	2.6	2.8	2.5	1.8	1.8	1.9	2.2	1.4
断裂能, in-lbs	1.5	1.4	1.4	1.3	1.0	6.0	1.2	1.3	0.5
断裂负载,lb	Ì	8.6	6.7	8.7	1.8	2.0	2.2	5.0	1.8
磅/密耳,lb/mil	8.6	7.3	5.6	7.8	1.7	1.8	1.7	5.3	1.7
氧传输速率,cc/100in²/day	14.4	19.4	14.1	18.7	0.32	11.4	0.24	0.48	328.00
厚度,密耳	1.1	1.1	1.3	1.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
渗透,cc mil/100 in²/day	15.9	21.4	18.3	22.4	0.36	12.50	0.26	0.53	360.80
剥离力 @180, 9	CNS	CNS	CNS	CNS	478	490	93	116	
CNS-不能分离									

图11