

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580011301.3

[51] Int. Cl.

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 7/12 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007年4月4日

[11] 公开号 CN 1942309A

[22] 申请日 2005.4.12

[21] 申请号 200580011301.3

[30] 优先权

[32] 2004.4.13 [33] US [31] 60/561,636

[86] 国际申请 PCT/US2005/012459 2005.4.12

[87] 国际公布 WO2005/100015 英 2005.10.27

[85] 进入国家阶段日期 2006.10.13

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 B·A·莫里斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 赵苏林

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

包含乙烯共聚物的组合物

[57] 摘要

公开了采用乙烯共聚物的层合方法，提供箔与热塑性组合物(例如，聚酯或聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯)的改善的粘合。还公开了多层结构，其包含采用乙烯共聚物组合物作为粘结层层合到热塑性组合物上的箔。这些多层结构用作包装薄膜和工业薄膜。还公开了包含这些多层结构的包装。

1. 一种多层结构，其包含或生产自第一层、第二层、第三层和任选第四层，其中，第一层包含箔；第二层包含乙烯/丙烯酸甲酯共聚物；第三层包含热塑性组合物，其是聚烯烃、聚酯或两者；聚烯烃优选是聚乙烯、聚丙烯或两者；聚酯优选是聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯或两者。

2. 权利要求1的多层结构，其中，热塑性组合物包括至少一种聚乙烯、聚丙烯或两者。

3. 权利要求1的多层结构，其中，热塑性组合物包括至少一种聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯或两者。

4. 权利要求1、2或3的多层结构，其中，乙烯/丙烯酸甲酯共聚物包含约1~约40 wt%聚烯烃。

5. 权利要求1、2、3或4的多层结构，其中乙烯/丙烯酸甲酯共聚物在管式反应器中生产。

6. 权利要求1、2、3、4或5的多层结构，另外还包含第四层，所述第四层包含或生产自纸、聚酯、聚酰胺、聚乙烯-乙烯醇、聚乙烯-醋酸乙烯、乙烯/丙烯酸共聚物或其离聚物、聚偏二氯乙烯、酞改性的乙烯均聚物、酞改性的乙烯共聚物，或其两种或多种的组合。

7. 一种包装，其包含或生产自多层结构，其中，多层结构如权利要求1~6中任何一项所述。

8. 权利要求7的包装，其是口袋。

9. 一种方法，包括将乙烯/丙烯酸甲酯共聚物组合物挤出在箔层和热塑性组合物层之间。

10. 权利要求9的方法，其中，热塑性组合物是与权利要求1、2或3中所述同样的热塑性组合物。

包含乙烯共聚物的组合物

技术领域

本发明涉及一种包含热塑性组合物的多层结构，所述热塑性组合物包含乙烯共聚物，涉及包含多层结构的包装，还涉及应用乙烯共聚物将箔粘合到热塑性组合物的层合方法。

背景技术

广泛地应用铝箔（Al）于食品包装工业，作为水分和气体的隔离层。因为箔的耐挠曲龟裂性差、不能形成不透气的密封以及成本问题，因此一般将箔与其它材料相组合成多层结构，所述其它材料例如纸、聚乙烯（PE）、取向聚丙烯（OPP）和聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯（PET）。这样，在包装薄膜领域众所周知包含粘合到热塑性组合物上的箔层的多层结构。应用包括许多干燥食品包装如粉末饮料混合物袋以及非食品应用。一些普通结构包括：纸/LDPE/Al/LDPE，OPP/底胶/LDPE/Al/LDPE，PET/底胶/LDPE/Al/LDPE，以及 PET/印花涂层/底胶/LDPE/Al/LDPE。

在其它功能方面，纸、OPP 或 PET 提供劲度和印刷表面。底胶使低密度聚乙烯（LDPE）粘合到 OPP 或 PET 基材上；内部 LDPE 层提供对铝箔的粘合，而外部 LDPE 层则起密封层作用。

这些结构能够通过挤出贴合或层合制造，该技术涉及将聚合物熔体帘流叠置在高速运动的基材之间，这随着它们与冷辊接触而进行。聚乙烯粘合到箔上通过在高涂布温度（300~330℃）下加工来完成，如此部分聚乙烯被氧化。LDPE 的氧化产生极性物质，后者提供对铝箔的适度粘合。在许多应用中，与其应用 LDPE 涂层作密封剂，倒不如应用 LDPE 或 LLDPE 薄膜。例如：纸/LDPE/Al/LDPE/PE-薄膜。所述 PE-薄膜可以是 LDPE 或 LLDPE。

使用 LDPE 使 PE-薄膜挤出层合到铝箔上的问题是，LDPE 对铝箔的粘合随时间而“老龄化”。LDPE 对铝箔的粘合仅仅勉强够开始之用，但是经过一周至几周的时间，粘合强度常常下降到对应用而言不再起作用的水平。一种解释是老化与 LDPE 后期结晶有关。在层合过程中，

LDPE 非常迅速地骤冷，能够发生很少量初期结晶。随时间推移，可以形成小的“后期”晶体。随着 PE 结晶，其发生收缩。收缩能把应力施加于粘合层上，并使剥离强度下降。LDPE-AI 粘合是该结构中最弱的粘合（LDPE 对 PE-薄膜的粘合一般是不可分离的）。

在将箔粘合到诸如聚乙烯的非极性聚合物组合物中，应用另外的聚合物组合物作为粘合层或“粘结”层能够是有益的。但是，优良地粘合到箔的极性聚合物能够并不优良地粘合到非极性聚合物。所以，粘结层必须提供使其粘合到箔和非极性聚合物两者的性能平衡。

化学底胶往往用于促进对热塑性基材的粘合，但是这样会增加成本并引起与溶剂基体系相关的环境问题。因此，希望开发一种粘合诸如 PET 的基材而不应用底胶的组合物。在美国专利申请 2004/0001960 中公开了一个实例。

发明内容

本发明包括一种包含第一层、第二层、第三层和任选第四层的，或者，制造自它们的多层结构；其中，第一层包含至少一层箔；第二层包含至少一层乙烯共聚物；第三层包含至少一层热塑性聚烯烃或热塑性聚酯；和任选的第四层包含或生产自选自下述的材料：纸、聚酯、聚酰胺、聚乙烯-乙烯醇、聚乙烯-乙酸乙烯、乙烯/丙烯酸共聚物或其离聚物、聚偏二氯乙烯、酞改性的乙烯均聚物、酞改性的乙烯共聚物，或者其两种或多种的组合。

本发明还包括一种层合方法，包括将乙烯共聚物挤出在箔层和热塑性组合物层之间。

本发明还包括一种下述的方法，包括将乙烯共聚物挤出在箔层和热塑性聚烯烃或聚酯组合物层之间。

本发明进一步包括包含或生产自多层结构的包装。

具体实施方式

热塑性组合物是能够在加热时在压力下流动的聚合物材料。熔体指数（MI）是聚合物在控制的温度和压力条件下流过规定毛细管的质量速率。熔体指数按照 ASTM 1238 在 190°C 下使用 2160 g 重物进行测定，MI 值以 g/10 min 为单位报告。

在本发明中使用的术语“箔”是指金属特别是铝的薄的可挠曲的薄膜或片材。其也指下述的多层结构，其中，将至少一层铝粘合到另外的其它材料层上，条件是多层结构的至少一个面是铝层。

术语“乙烯共聚物”包括：包含衍生自乙烯和极性共聚单体的重复单元的共聚物，所述极性共聚单体例如（甲基）丙烯酸、其酯、烷基丙烯酸、其酯、或其两种或多种的组合。经常使用的共聚单体是丙烯酸甲酯。

掺混到乙烯共聚物的共聚单体的相对量，原则上，能够是共聚物总量的从约 0.01、约 2、或约 5 直到高达 40 wt%，或者更高。存在于乙烯共聚物的共聚单体的相对量，能够决定乙烯共聚物是怎样的和何种程度的极性聚合物组合物。优选，共聚单体的含量为 5~30，9~25，或 9~20 wt%。

乙烯共聚物能够通过本领域技术人员众所周知的方法采用压热釜进行制备。参见，例如，美国专利 5,028,674 和 2,897,183。因为本领域技术人员已众所周知该工艺，所以为简洁起见，本文省略了对这部分的叙述。

正如本领域技术人员所熟知的，乙烯共聚物也能够采用管式反应器来制备。相似的乙烯共聚物也能够在一系列压热反应器中进行生产，其中通过多区引入反应物共聚单体来实现共聚单体的更换。参见，例如，美国专利 3,350,372、3,756,996 和 5,532,066。所谓的“管式反应器生产的”乙烯共聚物指的是在管式反应器等中在高压高温下生产的乙烯共聚物，其中相应的乙烯和丙烯酸甲酯共聚单体的不同的反应动力学的特有影响，通过单体沿管式反应器中的反应流路的故意引入，而缓和或得到部分补偿。正如本领域中一般所认识的，这种管式反应器共聚工艺，生产沿聚合物主链具有较大的相对不均匀程度（共聚单体的更嵌段的分布）的共聚物，趋于减少长链分支的存在，并且将产生特征在于熔点比在高压搅拌压热反应器中在相同共聚单体比下生产的共聚物的熔点高的共聚物。管式反应器所生产的乙烯共聚物一般比压热釜所生产的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物更具劲度和更具弹性。

为了进一步举例说明和表征，相对于传统压热釜生产的共聚物而言，管式反应器所生产的乙烯共聚物，下列市售乙烯/丙烯酸甲酯（EMA）共聚物及其伴随的熔点数据说明，与压热釜 EMA 相比，管

式反应器生产的 EMA 树脂具有高得多的熔点，其原因乃是沿聚合物链的 MA 分布的差异很大：

压热釜生产的共聚物

| | |
|----------------------------------------------|-------------------|
| ExxonMobil, N.J.; EMA (21.5 wt% MA) | mp = 76 °C |
| ExxonMobil, N.J.; EMA (24 wt% MA) | mp = 69 °C |
| Atofina, France; EMA (20 wt% MA) | mp = 80 °C |
| Atofina, France; EMA (24 wt% MA) | mp = 73 °C |

管式反应器生产的共聚物

| | |
|---------------------------------|-------------------|
| DuPont EMA (25 wt% MA) | mp = 88 °C |
| DuPont EMA (20 wt% MA) | mp = 95 °C |

关于管式反应器生产的乙烯共聚物和压热釜生产的乙烯共聚物之间的差别的论述示于 Richard T. Chou, Mimi Y. Keating 和 Lester J. Hughes, “自高压管式工艺制造的高挠曲性 EMA” (“High Flexibility EMA made from High Pressure Tubular Process”), Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers (2002), 60th (Vol. 2), 1832-1836。该性能的管式反应器生产的乙烯/丙烯酸甲酯共聚物市可购自杜邦公司 (Wilmington, Delaware), 如下表所示。

| 乙烯丙烯酸甲酯共聚物 | 丙烯酸甲酯 wt% | 熔体流动指数(g/10min) |
|------------|-----------|-----------------|
| EMA-1 | 25 | 0.4 |
| EMA-2 | 25 | 0.6 |
| EMA-3 | 9 | 2 |
| EMA-4 | 14 | 2 |
| EMA-5 | 18 | 2 |
| EMA-6 | 24 | 2 |
| EMA-7 | 9 | 6 |
| EMA-8 | 20 | 8 |
| EMA-9 | 13 | 9 |

乙烯/丙烯酸甲酯共聚物在分子量方面能够改变，如表 A 中提供的熔体指数范围所示。通过平衡 EMA 在需要粘合箔和热塑性组合物的挤出层合中的可加工性，能够选择聚合物的 MI 等级。优选乙烯/丙烯酸甲酯共聚物具有约 2 ~ 约 12 g/10 min 的 MI，或者具有约 4 ~ 约 10 g/10 min。

EMA 组合物可以任选另外包含添加剂如热和紫外线 (UV) 稳定剂、UV 吸收剂、抗静电剂、加工助剂、荧光增白剂、颜料、润滑剂等。这些传统成分在本发明中使用的组合物中的存在量一般为 0.01 ~ 20 wt%，或者 0.1 ~ 15 wt%。

EMA 组合物可以任选另外包含约 1 ~ 约 40，或 5 ~ 25，或 10 ~ 20 wt% 至少一种另外的热塑性树脂。例如，当使用 EMA 组合物粘合到聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯时，可以将一部分聚烯烃加入到 EMA 组合物中，以改善与聚烯烃基材的相容性，和/或降低成本。这类传统成分向组合物中的任选掺混能够通过任何已知工艺完成。该掺混能够，例如，通过干混、通过挤出各种成分的混合物、通过传统母料工艺等，来完成。任选另外的热塑性树脂也可以作为回收利用工艺的一部分进行掺混。

适用于本发明的聚烯烃包括聚丙烯或聚乙烯聚合物和包含乙烯或丙烯的共聚物。聚乙烯 (PE) 能够通过种种方法制备，包括熟知的 Ziegler-Natta 催化剂聚合 (参见，例如，US 4,076,698 和 US 3,645,992)、茂金属催化剂聚合 (参见，例如，US 5,198,401 和 US 5,405,922) 以及通过自由基聚合制备。用于本发明的聚乙烯聚合物能够包括线性聚乙烯如高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LLDPE)、甚低或超低密度聚乙烯 (VLDPE 或 ULDPE) 以及支化聚乙烯如低密度聚乙烯 (LDPE)。适用于本发明的聚乙烯的密度能够为 0.865 g/cc ~ 0.970 g/cc。应用于本发明的线型聚乙烯能够掺混 α -烯烃共聚单体如丁烯、己烯或辛烯，以降低其在所述密度范围中的密度。术语“聚乙烯”指任何或所有包含乙烯的聚合物。

聚丙烯 (PP) 聚合物包括丙烯的均聚物、无规共聚物、嵌段共聚物 and 三元共聚物。丙烯的共聚物包括丙烯与其它烯烃如乙烯、1-丁烯、2-丁烯和各种戊烯异构体等的共聚物，和优选丙烯与乙烯的共聚物。丙烯的三元共聚物包括丙烯与乙烯和一种其它烯烃的共聚物。无规共聚

物，也称作统计共聚物，是其中丙烯和共聚单体无规地按照相当于丙烯与共聚单体的进料比的比例分布在整个聚合物链中的聚合物。嵌段共聚物是自由丙烯均聚物组成的链段和由，例如，丙烯和乙烯的无规共聚物组成的链段构成的。术语“聚丙烯”指的是任何或所有包含丙烯的聚合物。

均聚物和无规共聚物能够通过任何已知方法制造。例如，聚丙烯聚合物能够在称作 Ziegler-Natta 类型的催化剂体系存在下制备，该催化剂体系基于有机金属化合物和含有三氯化钛的固体，或者采用茂金属催化剂进行制备。

嵌段共聚物能够类似地进行制备，只是一般说在第一步丙烯先自身聚合，然后在第二步丙烯与另外的共聚单体如乙烯在第一步期间得到的聚合物存在下进行聚合。这些步骤的每一步能够，例如，在烃稀释剂中的悬浮液中，在液体丙烯中的悬浮液中，或者在气相中，连续地或非连续地，在同一反应器中或在独立的反应器中进行。

关于嵌段共聚物及其制造的另外的资料可以参见，特别是 D.C. Allport 和 W.H. Janes 编著的“嵌段共聚物”（Block Copolymers），Applied Science Publishers Ltd 出版，1973 中第 4.4 和 4.7 章。

聚酯是衍生自二醇和二酸（或其衍生物如二酯）缩合的聚合物。它们可以是均聚物，衍生自一种类型二醇和一种类型二酸的缩合。其也可以是共聚物，其中加入另外的二醇、二酸或羧基酸组分，以提供具有改善性能的聚酯。聚酯的例子包括聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯或两者。适用于本发明的聚酯薄膜是 DuPont Teijin Film 市售的 Mylar® 或 Melinex®（商品名）。

制备多层结构的方法例如挤出贴合或层合能包括将乙烯共聚物组合物熔体帘流叠置在高速运动（例如约 100~1000 或者约 300~800 英尺/分钟）的箔和热塑性薄膜基材之间，这随着它们与冷（急冷）辊接触而进行。熔体帘流通过将乙烯共聚物组合物挤过扁平模头形成。优选，乙烯共聚物离开模头时的温度为约 300~340°C，或约 310~330°C。在模头出口和冷辊之间的间隙典型地为约 3~15、或约 5~约 10 英寸。较高的温度，在受限于聚合物热稳定性的条件下，一般赋予较高的粘合值。较低的线速度和较大的间隙也利于粘合。在间隙中的时间（TIAG，定义为间隙除以线速度），对于挤出层合最佳粘合而言，能

够为约 50 ~ 100 米·秒。参见, V. Antonov 和 A. Soutar, 1991 TAPPI PLC Conference Proceedings, 第 553 页。层合物在冷却辊上冷却并以线速度约 100 ~ 1000, 或约 300 ~ 800 英尺/分钟引出。

优选方法包括:

优选方法 1, 其中热塑性组合物包括至少一种聚烯烃的层合方法。

优选方法 2, 其中聚烯烃选自聚乙烯和聚丙烯的优选方法 1 的层合方法。

优选方法 3, 其中聚烯烃是聚乙烯的优选方法 2 的层合方法。

优选方法 4, 其中乙烯/丙烯酸甲酯共聚物组合物包含约 1 ~ 约 40 wt% 的聚烯烃的优选方法 3 的层合方法。

优选方法 5, 其中热塑性组合物包括至少一种聚酯的层合方法。

优选方法 6, 其中聚酯选自聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯的优选方法 5 的层合方法。

优选方法 7, 其中聚酯是聚对苯二甲酸乙二酯的优选方法 6 的层合方法。

优选方法 8, 其中乙烯/丙烯酸甲酯共聚物组合物包含约 1 ~ 约 40 wt% 聚烯烃的优选方法 7 的层合方法。

优选方法 9, 其中乙烯/丙烯酸甲酯共聚物在管式反应器中进行制备的任何上述方法的层合方法。

用于本发明层合方法的薄膜基材能够通过本领域技术人员已知的实质上形成薄膜的任何方法来制备。所述薄膜能够是任何单层或多层聚合物薄膜。这样, 所述薄膜和薄膜结构典型地能够通过各种方法(如吹胀薄膜或机械拉伸等)进行流延、挤出、共挤出和层合等, 包括取向(或者单轴或者双轴)。在各个薄膜层中能够存在各种添加剂如抗氧化剂和热稳定剂、紫外(UV)光稳定剂、颜料和染料、填料、褪光剂、防滑剂、增塑剂、防粘连剂和其它加工助剂等。

薄膜的制造能够按照任何已知方法进行。例如, 能够通过采用所谓的“吹胀薄膜”或“扁平模头”方法挤出组合物制造初级薄膜。吹胀薄膜制备方法包括: 通过环形模头挤出聚合物组合物, 采用空气流使所得管状薄膜展幅, 从而制得吹胀薄膜。流延平膜通过由扁平模头挤出组合物进行制备。离开模头的薄膜通过至少一个内部装有循环流体的辊(急冷辊)或者通过水浴进行冷却, 从而制得流延薄膜。有用

薄膜的宽度为，例如，约 60 cm（两英尺），但是常常能够更大。薄膜能够纵切成所需要的宽度，以便进一步加工。

薄膜除了瞬时骤冷或薄膜流延之外还能进行取向。该工艺所包括的步骤有：挤出熔融聚合物层流、骤冷挤出物、再加热必须达到适当的取向温度、和使骤冷挤出物至少在一个方向上取向。“骤冷的”意味着挤出物被基本冷却到其熔点以下从而获得固体薄膜材料。

薄膜能够不进行取向，能够单轴方向（如纵向）取向，或双轴方向（如纵向和横向）取向。

薄膜能够通过薄膜平面两个相互垂直的方向上进行拉伸而双轴取向，从而得到机械性能和物理性能的满意组合。

单轴拉伸或双轴拉伸薄膜的取向和拉伸设备为本领域已知，并且可以由本领域技术人员改造使其适于生产本发明薄膜。这些设备和工艺的例子包括，例如，在美国专利 3,278,663；3,337,665；3,456,044；4,590,106；4,760,116；4,769,421；4,797,235 和 4,886,634 中所公开者。

用于本发明的吹胀薄膜可以采用双膜泡挤出工艺取向，其中同时双轴取向可以通过以下步骤完成：挤出初级管（primary tube），随后骤冷初级管，再加热和然后通过气体内压展幅引起横向取向，和通过不同速度的夹辊和输送辊、以可以导致纵向取向的拉伸比进行拉伸。

得到取向吹胀薄膜的工艺在本领域中称作双膜泡工艺（例如，US 3,456,044）。更具体地说，从环形模头熔体挤出初级管。急骤冷却该挤出的初级管以减少结晶。然后将其加热到其取向温度（例如，通过水浴）。在薄膜二次加工设备的取向区，通过吹胀形成二级管（secondary tube），借此薄膜在某温度下横向径向展幅和在纵向牵引或拉伸，如此使得在两个方向发生扩展，优选同时发生；所述管的扩展伴随着在拉伸点的厚度的急剧瞬时降低。然后管状薄膜再经夹辊压平。所得薄膜能够再吹胀和通过退火步骤（热固定），在该步骤中薄膜再次受热而调节收缩性能。

在一个实施方案中，通过挤出工艺形成薄膜，该工艺使薄膜中的聚合物链通常在挤出方向排列成行。线性聚合物，在单轴高度取向之后，在取向方向具有相当大的强度，而在横向强度较小。这种排列成行能增加薄膜在挤出方向的强度。

薄膜可以借助于电晕放电、臭氧或其它在工业中的一般手段进行

处理，但是对于良好粘合于 EMA 粘合层的情况而言并不需要这类处理。采用 EMA 组合物作为粘合层将所述薄膜层合于诸如箔的基材上，从而提供多层结构。多层结构的粘合性能够通过增加 EMA 层的厚度而改善。EMA 层的厚度能够为约 10~40，或约 15~30 μm 厚。

多层结构能够通过将乙烯共聚物组合物挤出在箔层和热塑性聚烯烃或聚酯组合物层之间来制备。

优选的多层结构包括采用上文公开的优选方法（优选方法 1~9）所制备的结构。

如所公开的，多层结构可以另外包含至少一个另外的层（d），该层包括纸、聚酯（如聚对苯二甲酸乙二酯）、聚酰胺、聚乙烯-乙醇、聚乙烯-醋酸乙烯、乙烯/丙烯酸共聚物或其离聚物、聚偏二氯乙烯、或酞改性的乙烯均聚物和共聚物。

这些多层结构能够如上文所公开的那样制备，其中，使用 EMA 共聚物组合物作为在箔和聚烯烃或聚酯之间的粘合层，将含箔的基材（例如，通过层合或挤出贴合制备）粘合到含聚烯烃或聚酯的薄膜上。含箔的基材可以是单层或多层结构和/或含聚烯烃或聚酯的薄膜可以是单层或多层结构。

值得注意的是包含下述层的多层结构：包含取向聚酯（特别是聚对苯二甲酸乙二酯）的层、包含乙烯/丙烯酸甲酯共聚物组合物的层、和包含铝箔的层。

也值得注意的是包含下述层的多层结构：包含箔的层、包含乙烯/丙烯酸甲酯共聚物组合物的层、和包含聚乙烯的层。

也值得注意的是包含下述层的多层结构：包含箔的层、包含乙烯/丙烯酸甲酯共聚物组合物的层、和包含聚丙烯的层。

也值得注意的是包含下述层的多层结构：包含箔的层、至少一个包含乙烯/丙烯酸甲酯共聚物组合物的层、包含聚酯的层和包含聚烯烃（例如聚乙烯或聚丙烯）的层。

多层结构能够应用于种种包装应用作为包装材料如包装薄膜。它们也可以用作工业薄膜（例如，在绝缘片材中作为结构组分）。

包装材料也可以通过，例如，但非限制地，印刷、压花和/或着色进行进一步加工，使包装材料向顾客提供关于内装产品的信息和/或提供令人喜爱的包装外观。有一些情况下，聚酯或聚烯烃基材可以在按

照本发明层合之前进行反面印刷（印刷在多层结构内部上的表面上）。

包装材料可以通过本领域熟知的标准方法成形为包装，例如口袋。一般地，将多层结构成形为所需要的形状，例如口袋状，然后通过诸如热封进行粘合，而提供包装。所以，本发明提供了包含上文所述多层结构的包装。

如下实施例仅仅是举例说明，并不构成对本发明范围的限制。

实施例

用于制备层合材料的一般程序

层合材料采用挤出层合方法进行制备。基材 A，采用粘合层 B，与基材 C 相结合。

基材 A：在实施例 1~8 中，基材 A 是取向聚酯（OPET）和铝箔的层合材料：13 μm 厚 OPET/19 μm 厚内含 7 wt% 丙烯酸（AA）的乙烯/丙烯酸（E/AA）共聚物/9 μm 厚铝箔。OPET 是 DuPont Teijin Films 提供的 Melinex® 7100。铝箔具有 A 级湿润能力（即，水湿润表面）。

（E/AA）共聚物是 Nucrel® 30707，杜邦公司制造的含有 7% AA 的共聚物。基材 A 的制备包括：采用 4.5 英寸直径、126 英寸长的单螺杆挤出机（出口温度 321°C）挤出 E/AA 共聚物经过 ER-WE-PA 供料头形成叠置在箔和 OPET 层之间的 19 μm 厚的层，其中供料头具有 40 英寸宽（内调幅至 29 英寸）Cloeren edge bead reduction 模头（边缘涨边变径模头），其具有 30 密耳模口间隙，其操作温度为 321°C，背压 500 psig。模头模塞（die plug）和刮板设定（blade setting）分别为 2.25 和 1.5 英寸。挤出物在辊隙接触箔和 OPET 薄膜，在其中组合体随后在急冷辊（在 10°C 下运转）和橡胶夹辊之间被挤压在一起。急冷辊与组合体的箔侧相接触。在模头出口和辊隙之间的气隙为 8 英寸。线速度为 500 英尺/分钟。

粘合层 B：在实施例中用于层合粘合层 B 的树脂列于表 1，其中 MA 代表丙烯酸甲酯，AA 代表丙烯酸酯。树脂 b、c、d 和 e 是应用于层合工艺制备多层结构的 EMA 树脂。树脂 a 是聚乙烯组合物，其能够与 EMA 树脂共混形成按照本发明所应用的 EMA/PE 组合物（或用作比较例中的粘合组合物）。在表 1 中列的其它树脂用于比较例制备中。

表 1

| 树脂 | MI (g/10min) | 共聚单体 | Wt % | Mole % | 压热釜或管式 * | 注释 |
|----|--------------|------|------|--------|----------|------------------|
| a | 7 | 无 | 0 | 0 | A | 0.918 g/cc, LDPE |
| b | 8 | MA | 20 | 7.5 | T | EMA-8 |
| c | 9 | MA | 13 | 4.6 | T | EMA-9 |
| d | 6 | MA | 9 | 3.1 | T | EMA-7 |
| e | 6 | MA | 22 | 8.3 | A | |
| f | 7 | AA | 7 | 2.8 | A | |
| g | 11 | AA | 3 | 1.2 | A | |

* A 表示压热釜生产的, T 表示管式反应器生产的。

基材 C: 基材 C 是 50 μm 厚的聚乙烯吹胀薄膜, 其由 80% 丁烯 LLDPE (Sclair® 11E1, 由 Nova 制造) 和 20% 高压 LDPE (Novapol® LF-0219A, 由 Nova 制造) 构成。该薄膜在具有 8 英寸直径 Victor 模头的 Welex 吹胀薄膜线上制备。引出速度为 38 英尺/分钟, 霜白线高度为 26 英寸, 吸胀比为 2.7, 平析为 34 英寸。模口间隙为千分之十五英寸。操作温度为 410°F。

结构 A/B/C 的试验层合材料通过应用 4.5 英寸直径、126 英寸长的单螺杆挤出机挤出粘合聚合物 B 制备。挤出物从挤出机挤出流经 ER-WE-PA 供料头, 其具有 40 英寸宽(内调幅至 29 英寸) Cloeren edge bead reduction 模头, 模口间隙为 30 密耳, 刮板设定为 1.5 英寸, 模塞设定为 2.25 英寸。粘合层 B 叠置在基材 A 和 C 之间, 如此粘合层 B 接触基材 A 的箔层。层 C 经过急冷辊, 层 A 接触在辊隙区的夹辊。其它操作条件叙述在下述实施例中。

在实施例中所使用的检验项目

剥离强度: 在纵向上从层合材料中心附近切割一英寸宽条状料。除非另有叙述, 在 A-B 界面将层分离, 并且在拉伸试验机中以“T 剥离”设置在 12 英寸/分钟分离速度下在室温下进行牵引。分离所需层所需要的平均力除以表 2~5 所示宽度得到剥离强度。典型地, 将五个单独的测定一起平均得到平均值(表中的数值圆整到最接近的十位数,

以 5 结尾的值则 4 舍 5 入调高)。还示出标准偏差 (std)。参见 ASTM F904。在生产该结构的四个小时以内测量原始剥离强度。一般说, 同一样品在空调环境 50% 相对湿度, 23°C 下储存 1、4、和 6 周后, 再测定其剥离强度。

表中所示破坏模型以如下识别符号表征:

P: 从基材顺利地剥离;

LS: B/C 薄膜层撕裂;

E: 剥离臂随着其脱离基材被牵引而伸长;

C: C 层从 B 层剥离, 而 B 层与 A 层在一起; 和

FT: 箔撕裂。

实施例 1 和比较例 C1 ~ C3

层合材料 A/B/C 采用如下条件制备: 挤出机出口温度 610°F, 气隙 8 英寸, 线速度 500 英尺/分钟, 急冷辊温度 50°F, 引入 -0.6 英寸, 夹辊压力 60 psig。夹辊与急冷辊的、宽为 740 mm 的; 接触为约 13 ~ 约 15 mm。层 B 厚度为约 0.6 ~ 约 0.8 密耳。

表 2

| 实施例 | 层 B | 对箔的剥离强度, 克/英寸 | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|---------------|-----|--------|------|-----|-------|------|-----|---------|------|-----|-------|
| | | 原始 | | | 1周 | | | 4周 | | | 6周 | | |
| | | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 |
| 1 | b | 1340 | 90 | E/P/D | 1380 | 90 | E/P/D | 1480 | 60 | E/P/D | 1500 | 100 | E/P/D |
| C1 | a | 310 | 20 | P | 220 | 10 | P | 240 | 10 | P | 240 | 10 | P |
| C2 | f | 720 | 120 | P | 660 | 200 | P | 750 | 230 | P | 590 | 110 | P |
| C3 | g | 1070 | 380 | LS,P,D | 630 | 220 | P,P/D | 1060 | 340 | P,EP,PD | 910 | 520 | ** |

** E/LS,P,E/P

实施例 2 ~ 5 和比较例 C4 ~ C5

层合材料 A/B/C 采用如下条件制备: 挤出机出口温度 610°F, 气隙 8 英寸, 线速度 500 英尺/分钟, 急冷辊温度 50°F, 引入 -0.5 英寸, 夹辊压力 60 psig。夹辊与急冷辊的、宽为 740 mm 的接触为约 13 ~ 约 15 mm。层 B 厚度为约 0.6 ~ 约 0.8 密耳。

表 3*

| 实施例 | 层 B | 对箔的剥离强度, 克/英寸 | | | | | | | | | | | |
|-----|-----|---------------|-----|--------|------|-----|-----------|------|-----|---------|------|-----|-------|
| | | 原始 | | | 1周 | | | 4周 | | | 6周 | | |
| | | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 |
| 2 | b | 1210 | 80 | P,P/LS | 1480 | 40 | E/P,E/L/S | 1510 | 130 | S,P/D,P | 1420 | 90 | LS, P |
| 3 | c | 760 | 90 | P,D,LS | 730 | 120 | P/D,LS | 830 | 140 | P/D,LS | 1160 | 220 | D,E/P |
| 4 | d | 530 | 50 | P | 510 | 40 | P | 510 | 40 | P | 690 | 200 | P |
| 5 | e | 640 | 30 | P | 590 | 30 | P | 610 | 10 | P | 710 | 160 | E/P |
| C4 | a | 260 | 10 | P | 230 | 10 | P | 230 | 10 | P | 230 | 10 | P |
| C5 | f* | 740 | 160 | P/LS | 370 | 10 | P | 310 | 60 | ** | 130 | 10 | ** |

* 540°F 挤压机出口和模头

** PE 不能粘结

实施例 6~9: 挤出温度的影响

层合材料 A/B/C 采用如下条件制备: 采用树脂 b 用于层 B, 气隙 8 英寸, 线速度 500 英尺/分钟, 急冷辊温度 50°F, 引入 -0.5 英寸, 夹辊压力 60 psig。夹辊与急冷辊的、宽为 740 mm 的接触为约 13~约 15 mm。层 B 厚度为约 0.6~约 0.8 密耳。挤出温度在约 545~约 618°F 之间变化。

表 4

| 实施例 | 挤出温度 (°F) | 对箔的剥离强度, 克/英寸 | | | | | | | | | | | |
|-----|-----------|---------------|-----|----|------|-----|--------|------|-----|-----|------|-----|-------|
| | | 原始 | | | 1周 | | | 4周 | | | 6周 | | |
| | | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 |
| 6 | 545 | 500 | 30 | P | 230 | 30 | P | 240 | 30 | P | 300 | 30 | P |
| 7 | 578 | 810 | 60 | P | 810 | 80 | P | 930 | 200 | P | 940 | 200 | P |
| 8 | 597 | 860 | 20 | P | 1090 | 180 | P, E/P | 1360 | 120 | P | 1360 | 140 | E/P |
| 9 | 618 | 840 | 60 | P | 930 | 80 | P | 1420 | 100 | E/P | 1130 | 140 | P,E/P |

研究表 1~4 中的剥离强度表明, 在箔对聚烯烃的层合中应用乙烯/丙烯酸甲酯共聚物作粘合层提供了显著的较好粘合, 该粘合可随时间

推移而保持。

实施例 10

在实施例 10 中，包含取向聚酯（OPET）和铝箔的层合材料的多层结构通过采用乙烯-丙烯酸甲酯共聚物作粘合层挤出贴合下述材料进行制备：13 μm 厚 OPET/乙烯-丙烯酸甲酯共聚物/50 μm 厚铝箔。所述 OPET 是 DuPont Teijin Films 提供的 Mylar[®] 48LB。铝箔具有 A 级湿润能力（即，水湿润表面）。层合材料的制备包括：采用 4.5 英寸直径、126 英寸长单螺杆挤出机（出口温度 610°F）挤出 EMA 共聚物树脂 b（见表 1）经过 ER-WE-PA 供料头形成叠置在箔和 OPET 层之间的层，其中供料头具有 40 英寸宽（内调幅至 29 英寸）Cloeren edge bead reduction 模头，其具有 30 密耳模口间隙，其操作温度 615°F，背压 500 psig。模头模塞和刮板设定分别为 2.25 和 1.5 英寸，和其它操作参数包括气隙 8 英寸，线速度 500 英尺/分钟，急冷辊温度 50°F，引入 -0.6 英寸和夹辊压力 60 psig。夹辊与急冷辊的、宽为 740 mm 的接触为约 13 ~ 约 15 mm。EMA 粘合层厚度为约 0.6 ~ 约 0.8 密耳。急冷辊接触组合体的箔侧。

实施例 11

本实施例按照实施例 10 所述方法进行制备，只是箔为 9 μm 厚。

实施例 12

在实施例 12 中，包含自聚乙烯（基材 C）和实施例 11 的多层 OPET/EMA/箔结构的层合材料的多层结构，采用乙烯/丙烯酸甲酯共聚物作粘合层，通过挤出贴合进行制备。层合材料的制备包括：采用 4.5 英寸直径、126 英寸长单螺杆挤出机（出口温度 610°F）挤出 EMA 共聚物树脂 b（见表 1）经过 ER-WE-PA 供料头形成叠置在实施例 11 的箔层和 PE 基材 C 之间的层，其中供料头具有 40 英寸宽（内调幅至 29 英寸）Cloeren edge bead reduction 模头，其具有 30 密耳模口间隙，其操作温度 615°F，背压 500 psig。模头模塞和刮板设定分别为 2.25 和 1.5 英寸，和其它操作参数包括气隙 8 英寸，线速度 500 英尺/分钟，急冷辊温度 50°F，引入 -0.6 英寸和夹辊压力 60 psig。夹辊与急冷辊的、

宽为 740 mm 的接触为约 13 ~ 约 15 mm。EMA 粘合层的厚度为约 0.6 ~ 约 0.8 密耳。急冷辊接触组合体的 PE (基材 C) 侧。

实施例 13 ~ 15

在实施例 13 ~ 15 中, 包含取向聚酯 (OPET) 和铝箔的层合材料的多层结构, 通过采用乙烯-丙烯酸甲酯共聚物作粘合层挤出贴合下述材料来制备: 23 μm 厚 OPET/乙烯-丙烯酸甲酯共聚物/50 μm 厚铝箔。OPET 是 DuPont Teijin Film 提供的 Mylar[®] 92LB。其以未经处理的两个侧面来供应。OPET 薄膜在设定值为 3.5 kw 下经在线电晕处理。铝箔具有 A 级湿润能力 (即, 水湿润表面)。层合材料的制备包括: 采用 4.5 英寸直径、126 英寸长单螺杆挤出机 (出口温度 625°F) 挤出 EMA 共聚物树脂 b (参见表 1) 经过 ER-WE-PA 供料头形成叠置在箔和 OPET 层之间的层, 其中供料头具有 40 英寸宽 (内调幅至 29 英寸) Cloeren edge bead reduction 模头, 其具有 30 密耳模口间隙, 其操作温度 615°F, 背压 500 psig。模头模塞和刮板设定分别为 2.25 和 1.5 英寸, 和其它操作参数包括: 气隙 8 英寸, 线速度 500 英尺/分钟, 急冷辊温度 50°F, 引入 -0.6 英寸和夹辊压力 60 psig。夹辊与急冷辊的、宽为 740 mm 的接触为约 13 ~ 约 15 mm。EMA 粘合层厚度在约 0.5 ~ 1 密耳之间变化。急冷辊接触组合体的箔侧。

表 5 示出实施例 13 ~ 15 的结果。

表 5

| 实施例 | EMA 厚度 (mils) | 对箔的剥离强度, 克/英寸 | | | | | |
|-----|------------------|---------------|-----|----|-----|-----|----|
| | | 原始 | | | 1周 | | |
| | | 平均 | Std | 模型 | 平均 | Std | 模型 |
| 13 | 0.4-0.5 | 390 | 20 | P | 460 | 10 | P |
| 14 | 0.7-0.8 | 580 | 40 | P | 660 | 20 | P |
| 15 | 1.0-1.1 | 770 | 50 | P | 820 | 50 | P |

进行剥离强度测定中 OPET 层不能以 EMA 层分离。