

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102555379 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201110420809. 6

(22) 申请日 2011. 12. 16

(71) 申请人 江阴升辉包装材料有限公司

地址 214411 江苏省江阴市长泾镇工业园区  
通港路 2 号

(72) 发明人 宋建新

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006. 01)

B32B 27/18 (2006. 01)

B32B 27/32 (2006. 01)

B32B 27/30 (2006. 01)

B65D 65/40 (2006. 01)

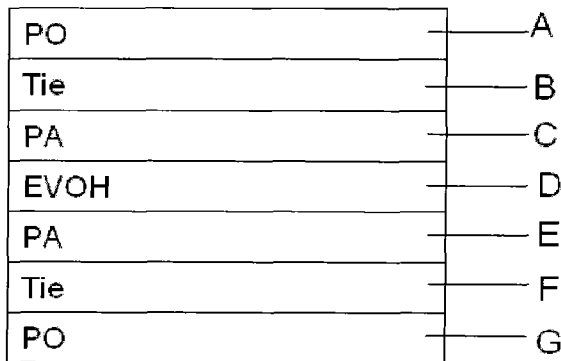
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高阻隔的多层共挤热收缩薄膜

(57) 摘要

本发明公开了一种高阻隔的多层共挤热收缩薄膜, 该薄膜包括与被包装物品接触的热封层、外表层、阻隔层和连接所述外表层、热封层和阻隔层的粘结层; 所述热封层包括聚烯烃树脂; 外表层包括中密度聚乙烯等; 所述阻隔层包括至少一层由乙烯-乙烯醇共聚物或聚酰胺中的一种, 或其混合物; 所述多层共挤热收缩膜的结构为 5-9 层。该高阻隔的多层共挤热收缩薄膜具有良好的氧气阻隔性能和较高的拉伸强度, 即使对空气特别敏感的物品甚至在较长的存储时期后, 也完全没有由于氧气进入而发生色彩变化乃至老化或改变食品香味的风险。且外层结构还可提高光学性能、力学性能、表面印刷能力、拉伸能力、耐高温封烫。



1. 一种高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述薄膜包括热封层、外表层、阻隔层和连接所述外表层、热封层和阻隔层的粘结层。

2. 如权利要求1所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述热封层包括聚烯烃树脂,其分子量5万~20万,熔融指数0.3~10g/10min。

3. 如权利要求2所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述热封层包括低密度聚乙烯、中密度聚乙烯,高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯、聚丙烯、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、甲基丙烯酸-乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、酸性改性的离子型聚合物中的任意一种或其任意混合物,所述聚烯烃的熔点为85~96℃。

4. 如权利要求3所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,在所述热封层中中密度聚乙烯所占的重量百分比含量为5wt%~35wt%。

5. 如权利要求1所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述阻隔层包括至少一层由乙烯-乙烯醇共聚物或聚酰胺中的一种,或其混合物。

6. 如权利要求5所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,在所述阻隔层中乙烯的重量百分比含量为20%~38%。

7. 如权利要求1所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述外表层包括中密度聚乙烯,高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯、聚丙烯、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、甲基丙烯酸-乙烯共聚物、酸性改性的离子型聚合物中的任意一种或其任意混合物,所述外表层的熔点为85℃~125℃。

8. 如权利要求1所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述粘结层包括醋酸乙烯酯-乙烯共聚物或马来酸酐改性乙烯聚合物,所述醋酸乙烯酯-乙烯共聚物的密度为0.93~0.94g/cm<sup>3</sup>,在所述多层共挤热收缩薄膜中醋酸乙烯酯-乙烯共聚物所占的重量百分比含量为5%~25%。

9. 如权利要求1所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述多层共挤热收缩膜的结构为5-9层。

10. 如权利要求1所述的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,在所述热封层、外表层和阻隔层中添加有爽滑剂、防粘剂、抗静电剂和色母料中的至少一种。

## 一种高阻隔的多层共挤热收缩薄膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及塑料薄膜的成份结构,具体涉及一种高阻隔的多层共挤热收缩薄膜。

### 背景技术

[0002] 商品的包装对于商品的储存、保质、美化具有重要作用。收缩膜具有良好的展示效果,商标、图标、被包装物清晰可见,美观整洁,收缩紧密光亮,同时还具有优异的韧性和挺度,在运输和装卸过程中可提供优异的包装完整性,利用其高收缩率产生的收缩拉力可将一组要包装的物品裹紧,非常适用于多件物品的集合包装,尤其对异型物品的包装效果甚佳。市场初期,由于热收缩薄膜价格较高,国内除了对包装要求高的企业使用以外,市场容量不是很大。近几年随着环保意识的提高,很多国家已经禁止或者限制含毒包装产品的使用,国内虽然没有明确的法律法规禁止或者限制有毒包装材料的使用,但是受国际市场的引导和调控,国内很多企业已经停止有毒塑料软包装材料的使用,转而使用高档的环保型热收缩膜材料。

[0003] 目前收缩膜大多采用聚氯乙烯(PVC)、或聚偏二氯乙烯(PVDC)做阻隔层,但PVC、PVDC属于热敏性聚合物,对高温极为敏感,所以加工比较困难,而且含有氯离子单体,对塑化挤出及模头、机械的腐蚀性很强,同时对臭氧层的破坏较大。

[0004] 欧洲专利局公开的EP1034076B1论述了一种包装膜,称为可热收缩热塑性多层膜,其具有由尼龙(PA)制成的耐热外层。然而这5层结构,不具有任何聚烯烃树脂(PO)层作为将水蒸气隔离在外部的屏蔽层,并且缺乏外PO层将导致特别高的向外卷曲趋势,伴随以高度弱化的水蒸气屏蔽层以及高度弱化的强度,因为乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)和PA均暴露于湿气而不受任何防护。

[0005] 国际专利申请W000/32393中公开了一种多层热收缩膜,所述热收缩膜具有由热塑聚合物的混合物组成的外层,该外层相对于内层具有较高的熔点,具有高熔点的外层可以防止烧穿现象的发生。制备的多层热收缩膜具有优异的热密封范围,内层和外层均不需要交联。但是,这样的包装膜缺乏必要的透明度、光泽度,无法满足各种产品对膜的要求程度。

[0006] 公开号为CN1216499A中公开了一种美国Cryovac公司申请的阻隔氧的多层包装薄膜,该技术中使用的阻隔层采用乙烯-乙烯醇共聚物层和聚酰胺层及两外表层、两粘接层结构,虽然不采用PVDC树脂,采用EVOH树脂做阻隔层,但是加工过程中采用复杂的辐射交联和化学交联的方法来实现高收缩膜的生产。本发明的目的是提供一种高阻隔的多层共挤热收缩膜及其生产方法,它采用多层共挤吹膜工艺代替复杂的“双泡法”、“三泡法”来实现高收缩膜生产。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术中存在的缺陷,提供一种采用多层共挤吹膜工艺生产的高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,该薄膜具有良好的氧气阻隔性能和较高的拉伸强

度,即使对空气特别敏感的物品甚至在较长的存储时期后,也完全没有由于氧气进入而发生色彩变化乃至老化或改变食品香味的风险。且外层结构还可提高光学性能、力学性能、表面印刷能力、拉伸能力、耐高温封烫。

[0008] 为实现上述目的,本发明的技术方案是设计一种高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,其特征在于,所述薄膜包括热封层、外表层、阻隔层和连接所述外表层、热封层和阻隔层的粘结层。

[0009] 其中优选的技术方案是,所述热封层包括聚烯烃树脂,其分子量5万~20万,熔融指数0.3~10g/10min。

[0010] 进一步优选的技术方案是,所述热封层包括低密度聚乙烯、中密度聚乙烯,高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯、聚丙烯、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、甲基丙烯酸-乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、酸性改性的离子型聚合物中的任意一种或其任意混合物,所述聚烯烃的熔点为85~96℃。

[0011] 进一步优选的技术方案还有,在所述热封层中中密度聚乙烯所占的重量百分比含量为5wt%~35wt%。

[0012] 优选的技术方案还有,所述阻隔层包括至少一层由乙烯-乙烯醇共聚物或聚酰胺中的一种,或其混合物。

[0013] 进一步优选的技术方案还有,在所述阻隔层中乙烯的重量百分比含量为20%~38%。

[0014] 优选的技术方案还有,所述外表层包括中密度聚乙烯,高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯、聚丙烯、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、甲基丙烯酸-乙烯共聚物、酸性改性的离子型聚合物中的任意一种或其任意混合物,所述外表层的熔点为85℃~125℃。

[0015] 优选的技术方案还有,所述粘结层包括醋酸乙烯酯-乙烯共聚物或马来酸酐改性乙烯聚合物,所述醋酸乙烯酯-乙烯共聚物的密度为0.93~0.94g/cm<sup>3</sup>,在所述多层共挤热收缩薄膜中醋酸乙烯酯-乙烯共聚物所占的重量百分含量为5%~25%。

[0016] 优选的技术方案还有,所述多层共挤热收缩膜的结构为5-9层。

[0017] 优选的技术方案还有,在所述热封层、外表层和阻隔层中添加有爽滑剂、防粘剂、抗静电剂和色母料中的至少一种。

[0018] 本发明的优点和有益效果在于:该高阻隔的多层共挤热收缩薄膜具有良好的氧气阻隔性能和较高的拉伸强度,即使对空气特别敏感的物品甚至在较长的存储时期后,也完全没有由于氧气进入而发生色彩变化乃至老化或改变食品香味的风险。且外层结构还可提高光学性能、力学性能、表面印刷能力、拉伸能力、耐高温封烫。

#### 附图说明

[0019] 图1是本发明高阻隔的多层共挤热收缩薄膜中5层的结构示意图;

[0020] 图2是本发明高阻隔的多层共挤热收缩薄膜中7层的结构示意图;

[0021] 图3是本发明高阻隔的多层共挤热收缩薄膜中9层的结构示意图。

#### 具体实施方式

[0022] 下面结合附图和实施例,对本发明的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅

用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0023] 本发明是一种高阻隔的多层共挤热收缩薄膜,该薄膜包括热封层、外表层、阻隔层和连接所述外表层、热封层和阻隔层的粘结层。

[0024] 在本发明中,所述热封层包括聚烯烃树脂,其分子量 5 万~20 万,熔融指数 0.3~10g/10min。PO 有利地实现了所需要的水蒸气屏蔽层,并且可以影响内层的可密封性,即在最低可能热封温度下可实现高热封强度。所述热封层包括低密度聚乙烯、中密度聚乙烯,高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯、聚丙烯、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、甲基丙烯酸-乙烯共聚物、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、酸性改性的离子型聚合物中的任意一种或其任意混合物,所述聚烯烃的熔点为 85~96℃。在所述热封层中中密度聚乙烯所占的重量百分比含量为 5wt%~35wt%。中密度聚乙烯的重量含量还可以为 1wt%~50wt%,更优选为 10wt%~20wt%。

[0025] 在本发明中优选的实施方案还有,所述阻隔层包括至少一层由乙烯-乙烯醇共聚物或聚酰胺中的一种,或其混合物。在所述阻隔层中乙烯的重量百分比含量为 20%~38%。

[0026] 在本发明中优选的实施方案还有,所述外表层包括中密度聚乙烯,高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、茂金属聚乙烯、聚丙烯、醋酸乙烯酯-乙烯共聚物、甲基丙烯酸-乙烯共聚物、酸性改性的离子型聚合物中的任意一种或其任意混合物,所述外表层的熔点为 85℃~125℃。这种表层具有耐磨性好、爽滑、加工性好的特点。

[0027] 在本发明中优选的实施方案还有,所述粘结层(Tie)包括醋酸乙烯酯-乙烯共聚物或马来酸酐改性乙烯聚合物,所述醋酸乙烯酯-乙烯共聚物的密度为 0.93~0.94g/cm<sup>3</sup>,在所述多层共挤热收缩薄膜中醋酸乙烯酯-乙烯共聚物所占的重量百分比含量为 5%~25%。

[0028] 在本发明中优选的实施方案还有,所述多层共挤热收缩膜的结构为 5-9 层。其中五层结构,即,由上到下各层物料为:PO/Tie/EVOH/Tie/PO,或七层结构,即,由上到下各层物料为 PO/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO,或九层结构,即,由上到下各层物料为 PET/Tie/PO/Tie/PA/EVOH/PA/Tie/PO。

[0029] 在本发明中优选的实施方案还有,在所述热封层、外表层和阻隔层中添加有爽滑剂、防粘剂、抗静电剂和色母料中的至少一种。

[0030] 实施例 1

[0031] 如附图 1 所示结构为五层共挤热收缩薄膜,该多层共挤收缩薄膜由两层聚烯烃树脂(A与E),一层乙烯-乙烯醇共聚物阻隔层(C)与两层粘结材料(B与D)构成。各层的厚度比例为 A:B:C:D:E=30%:15%:10%:15%:30%,该结构薄膜的热封性能好,有较好的阻氧和阻湿能力。

[0032] 第一层 A 由一台挤出机将主要原料树脂乙烯- $\alpha$  烯烃共聚物或多种乙烯- $\alpha$  烯烃共聚物的混合物(重量含量范围为 0%~60%),其中  $\alpha$  烯烃重量含量为 1%~20%;乙烯与 EMAA[是乙烯-(甲基)丙烯酸锌盐、钠盐、锂盐等离子键聚合体]、EVA(乙烯和醋酸共聚物)、EBA(丙烯酸丁酯与乙烯共聚物)的共聚物,其中羧酸单体的重量含量为 5%~25%,在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后,在 160~280℃下,将树脂塑化,挤入模具的第一层 A 的流道中;

[0033] 第二层 B,由一台挤出机,在 160 ~ 280℃下,将粘合材料树脂塑化,挤入模具的第二层 B 的流道中;

[0034] 第三层 C,分别由一台挤出机,在 160 ~ 280℃下,将 EVOH 树脂塑化,挤入模具的第三层 C 的流道中;

[0035] 第四层 D,由一台挤出机,在 160 ~ 280℃下,将粘合材料树脂塑化,挤入模具的第四层 D 的流道中;

[0036] 第五层 E,由一台挤出机将主要原料树脂 PO 与添加剂,在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后,在 160 ~ 280℃下,将树脂塑化,挤入模具的最五层 E 的流道中。

[0037] 实施例 2

[0038] 如附图 2 所示结构为五层共挤热收缩薄膜,该多层共挤收缩薄膜由两层聚烯烃树脂(A 与 G),两层 PA 阻隔层(C 与 E)、一层乙烯-乙醇共聚物阻隔层(D)与两层粘结材料(B 与 F)构成。各层的厚度比例为 A : B : C : D : E : F : G = 27% : 15% : 8% : 8% : 8% : 15% : 17%。具有良好的氧气及水蒸气阻隔性,高的收缩率,可用于冷鲜肉及奶酪的保鲜收缩包装。

[0039] 最上层 A 由一台挤出机将主要原料树脂乙烯- $\alpha$  烯烃共聚物或多种乙烯- $\alpha$  烯烃共聚物的混合物(重量含量范围为 0%~60%),其中  $\alpha$  烯烃重量含量为 1%~20%;乙烯与 EMAA、EVA、EBA 的共聚物,其中羧酸单体的重量含量为 5%~25%,在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后,在 160 ~ 280℃下,将树脂塑化,挤入模具的最上层 A 的流道中;

[0040] 第二层 B,由一台挤出机,在 160 ~ 280℃下,将粘合材料树脂塑化,挤入模具的第二层 B 的流道中;

[0041] 第三层 C 和第五层 E,分别由一台挤出机,将主要原料树脂 PA 与添加剂在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后,在 220 ~ 280℃下,将树脂塑化,挤入模具的第三层 C 和第五层 E 的流道中;

[0042] 第四层 D,分别由一台挤出机,在 160 ~ 280℃下,将 EVOH 树脂塑化,挤入模具的第四层 D 的流道中;

[0043] 第六层 F,由一台挤出机,在 160 ~ 280℃下,将粘合材料树脂塑化,挤入模具的第六层 F 的流道中;

[0044] 第七层 G,由一台挤出机将主要聚烯烃树脂 PO 与添加剂,在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后,在 160 ~ 280℃下,将树脂塑化,挤入模具的最七层 G 的流道中。

[0045] 实施例 3

[0046] 如附图 3 所示结构为五层共挤热收缩薄膜,该多层共挤收缩膜由外层苯二甲酸乙二酯(PET(A))两层聚烯烃树脂(C 与 I),两层 PA 阻隔层(E 与 G)、一层乙烯-乙醇共聚物阻隔层(F)与三层粘结材料(B、D 与 H)构成。具有良好的氧气及水蒸气阻隔性,高的收缩率,表面承印效果好,可用于冷鲜肉及奶酪的保鲜收缩包装。

[0047] 最上层 A,由一台挤出机将主要原料树脂 PET 与添加剂,在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后,在 160 ~ 280℃下,将树脂塑化,挤入模具的最上层 A 的流道中;

[0048] 第二层 B,由一台挤出机,在 160 ~ 280℃下,将粘合材料树脂塑化,挤入模具的第二层 B 的流道中;

[0049] 第三层 C 由一台挤出机将主要原料树脂乙烯- $\alpha$  烯烃共聚物或多种乙烯- $\alpha$  烯烃

共聚物的混合物（重量含量范围为 0%~60%），其中  $\alpha$  烯烃重量含量为 1%~20%；乙烯与 EMAA、EVA、EBA 的共聚物，其中羧酸单体的重量含量为 5%~25%，在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后，在 160~280℃下，将树脂塑化，挤入模具的最三层 C 的流道中；

[0050] 第四层 D，由一台挤出机，在 160~280℃下，将粘合材料树脂塑化，挤入模具的第四层 D 的流道中；

[0051] 第五层 E 和第七层 G，分别由一台挤出机，将主要原料树脂 PA 与添加剂在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后，在 220~280℃下，将树脂塑化，挤入模具的第五层 E 和第七层 G 的流道中；

[0052] 第六层 F，分别由一台挤出机，在 160~280℃下，将 EVOH 树脂塑化，挤入模具的第六层 F 的流道中；

[0053] 第八层 H，由一台挤出机，在 160~280℃下，将粘合材料树脂塑化，挤入模具的第八层 H 的流道中；

[0054] 第九层 I，由一台挤出机将主要原料树脂 PO 与添加剂，在挤出机前端混合料斗中均匀搅拌后，在 160~280℃下，将树脂塑化，挤入模具的最九层 I 的流道中。

[0055] 根据产品的不同要求，可将薄膜经过电晕处理装置，以适当的功率进行电晕处理，使薄膜达到适当的表面润湿张力。

[0056] 以上所述高阻隔多层共挤热收缩薄膜的热收缩率，在 80℃水中纵/横 > 20~50%，其拉伸强度  $\geq 28$ pa，断裂伸长率  $\geq 500$ ，透光率 > 88，氧气透过率  $\leq 20\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{H}$ ，透湿率  $\leq 4\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{H}$ 。

[0057] 以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明技术原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

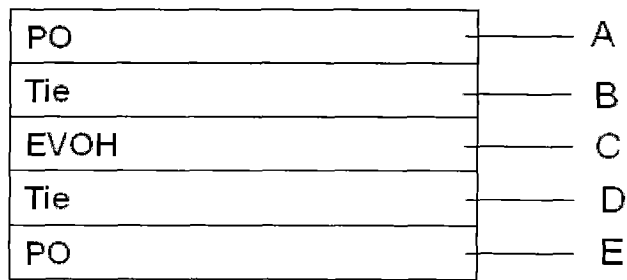


图 1

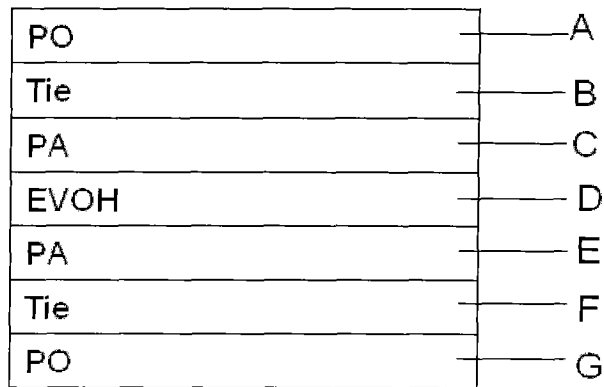


图 2

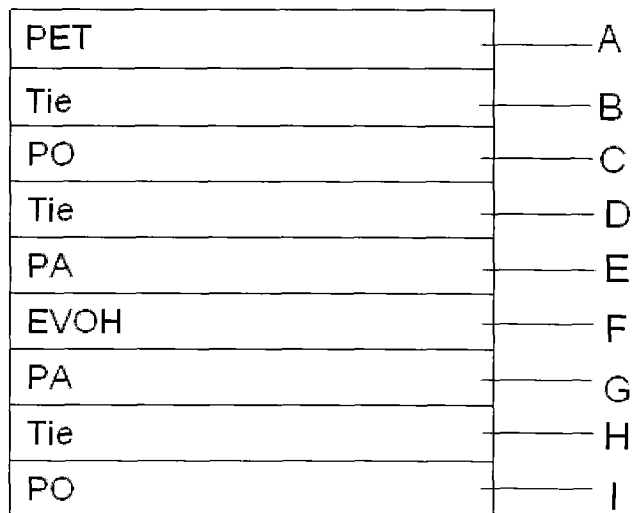


图 3