

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102276908 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 14

(21) 申请号 201110226283. 8

(22) 申请日 2011. 08. 09

(71) 申请人 天津市三川琢禄包装材料有限公司
地址 301906 天津市蓟县杨津庄镇小漫河村
西北 1 区 13 号

(72) 发明人 李凤 李俊杰

(51) Int. Cl.

C08L 23/08 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C08J 3/22 (2006. 01)

C08L 23/12 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

纳米蛭石改性聚丙烯制备高阻隔包装材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种提高双向拉伸聚丙烯薄膜阻隔性的纳米蛭石改性母料, 为蛭石与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的混合物, 其中所述蛭石的质量占所述纳米蛭石改性母料总质量的 5 ~ 50%。本发明还提供一种经纳米蛭石改性母料改性的包装用双向拉伸聚丙烯薄膜。当上面所述纳米蛭石改性母料在聚丙烯树脂中添加 2 ~ 15% (质量) 时, 得到的改性双向拉伸聚丙烯薄膜的阻隔性得到较大程度的提高。

1. 一种纳米蛭石改性母料,该改性母料为蛭石与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的混合物(EVA),其中,所述蛭石的质量占所述纳米蛭石改性母料总质量的5~50%,并且所述EVA的质量占所述改性母料组合物总质量的95~50%。
2. 根据权利要求1所述的蛭石,粒度50~200目。
3. 根据权利要求1所述的EVA树脂,熔融指数0.6~6g/10min,VA链段质量占分子链总质量的15~40%。
4. 一种经改性的包装用双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜,包括98~85重量份的聚丙烯树脂和2~15重量份的权利要求1~3所述的纳米蛭石改性母料。
5. 根据权利要求4所述的纳米蛭石改性BOPP的氧气透过率降低到70~300ml/day·m²·0.1Mpa之间。
6. 根据权利要求1~5所述的纳米蛭石改性BOPP薄膜,无有机溶剂残留,提高了食品安全等级。

纳米蛭石改性聚丙烯制备高阻隔包装材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用纳米蛭石改性普通聚丙烯树脂,然后制备高阻隔性双向拉伸聚丙烯(BOPP)软包装薄膜的制备方法,该BOPP薄膜具有较高的氧气和水蒸气阻隔性,可用于果汁、牛奶、罐头、熟肉制品等氧敏型食品的包装,延长它们的货架期。

背景技术

[0002] 近年来我国食品软包装材料的年用量在600万吨以上,且每年都以10%以上的速率增长。聚丙烯材料由于具有较低的价格、良好的机械性能和透明性,在软包装组成中占30%以上,每年消费200万吨左右。

[0003] 聚丙烯包装材料的主要缺点是对氧气的阻隔性较低,流延聚丙烯薄膜(CPP)的氧气通过率(OTR)一般在 $1000 \sim 1500 \text{ml/day} \cdot \text{m}^2 \cdot 0.1 \text{Mpa}$ 之间,BOPP的阻隔性比CPP稍好,但也在它的OTR也在 $500 \sim 1200 \text{ml/day} \cdot \text{m}^2 \cdot 0.1 \text{Mpa}$ 之间。因此在制备高阻隔包装材料时,一般需要将聚丙烯薄膜与其它种类的高阻隔薄膜进行复合,常见的高阻隔包装材料包括:聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚乙烯醇(PVOH)、尼龙(PA)、铝箔等。复合时需要使用溶剂型粘结剂,采用干法复合工艺。粘结剂的使用给复合膜带来了溶剂残留,不利于食品安全。

[0004] 利用纳米蛭石改性普通聚丙烯原料,提高CPP和BOPP的阻隔性,生产的改性聚丙烯薄膜不但提高了阻隔性,而且不会带来溶剂残留,提高了包装材料的食品安全等级。

[0005] CN92101426.0公开了一种在聚合物薄膜表面涂覆一层含有蛭石的涂层,以提高该基材薄膜的阻氧性能。该涂层包括了蛭石片晶,其中,50至100%数量的片晶颗粒大小(尺寸)在 0.5 至 $5.0 \mu\text{m}$ 的范围以内。

[0006] CN200780023994.7也公开了一种用于薄膜涂覆的涂层,所述涂层包括蛭石和成膜聚合物。

[0007] 本发明采用熔融共混工艺,利用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)对蛭石进行表面包覆,制备出纳米蛭石改性剂母料,然后将该改性母料与普通聚丙烯树脂机械混合后制备BOPP薄膜。纳米蛭石改性母料中蛭石的添加比例为 $2 \sim 50\%$ (重量百分比);在BOPP薄膜中该纳米蛭石改性母料的添加比例为 $2 \sim 15\%$ (重量百分比)。该纳米蛭石改性BOPP薄膜的OTR可以降低到初始未改性BOPP薄膜的一半。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种提高聚丙烯软包装薄膜气体阻隔性的方法,该改性聚丙烯薄膜具有较高的氧气阻隔性,具有较高的食品安全性能,可以提高氧敏型食物的货架期。

[0009] 本发明首先制备纳米蛭石改性母料。将 $5 \sim 50$ 份(W%,下同)粒度为 $50 \sim 200$ 目的蛭石与 $95 \sim 50$ 份EVA树脂(熔融指数 $0.6 \sim 6 \text{g}/10 \text{min}$;VA单体含量 $15 \sim 40\%$ (W%,下同))加入到预热到 $120 \sim 150$ 度的捏合机中,熔融共混 $20 \sim 180$ 分钟,然后出料、降温、粉碎得到粒度为 $1 \sim 5 \text{mm}$ 的纳米蛭石改性母料。

[0010] 本发明的第二步是利用上面制备的纳米蛭石改性母料与包装用普通聚丙烯树脂

熔融共混,制备出纳米蛭石改性聚丙烯树脂粒料,利用该纳米蛭石改性聚丙烯树脂粒料制备 BOPP 薄膜。将 2 ~ 15 份纳米蛭石改性母料与 98 ~ 85 份聚丙烯树脂机械混合后加入双螺杆挤出机中,螺杆温度设定为 150 ~ 220 度,螺杆转速 300rpm。挤出后造粒得到纳米蛭石改性聚丙烯粒料。将该粒料在 220 度下热压得到聚丙烯铸片,将该铸片在自制的小型双向拉伸 BOPP 成型机上双向拉伸(单向拉伸倍率为 5 ~ 10)得到厚度为 10 ~ 20 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0011] 本发明中,利用未改性的普通聚丙烯制备的 BOPP 薄膜的 OTR 为 1200ml/day · m² · 0.1Mpa 左右,利用本发明提及的方法将该聚丙烯进行改性,制备出的纳米蛭石改性 BOPP 薄膜的 OTR 降低到 450 ~ 800ml/day · m² · 0.1Mpa 之间。

[0012] 技术特点

[0013] 本发明中利用 EVA 树脂对片状的蛭石进行插层隔离、包裹改性,该改性工艺具有成本低,对蛭石隔离效果好的特点,且该工艺具有新颖性。

[0014] 将蛭石分散在聚合物乳液(乳液)中制成有机涂层,然后涂布于各种聚合物薄膜基材之上以提高基材的阻隔性,有关这方面的研究和应用较多。但采用熔融共混方法将蛭石分布于聚丙烯基体中,采用双向拉伸方法使其在聚合物薄膜中达到取向,提高该聚合物的阻隔性,这种利用蛭石来提高聚丙烯薄膜阻隔性方法具有独特性。

[0015] 与涂覆法相比,本方面采用的提高聚丙烯薄膜阻隔性的工艺路线具有能耗低、无溶剂挥发、无溶剂残留的特点,制备的改性 BOPP 薄膜更加符合食品安全的要求。涂覆法一般将蛭石分散在水性或油性体系中,涂覆后需要烘干溶剂,因此会消耗较多的能量;如果采用有机溶剂体系,挥发的大量有机溶剂会造出环境污染,且有机溶剂也会在聚丙烯中存在较多残留引起食品安全隐患。

[0016] 总之,本发明提出的利用 EVA 对蛭石进行插层、隔离、包覆,然后用得到的 EVA 改性纳米蛭石助剂提高 BOPP 薄膜阻隔性的方法具有新颖性,制备的薄膜不但阻隔性提高,且符合食品安全的要求,生产过程能耗少,对环境无污染,生产成本低。

具体实施方式

[0017] 通过以下具体的实施例及应用实例对本发明作进一步说明。以下的具体描述是为了便于理解本发明,并不用来限制本发明的保护范围。

[0018] 实施例 1

[0019] 将 10 份(W%,下同)粒度为 150 目的蛭石与 90 份 EVA 树脂(熔融指数 0.6g/10min;VA 单体含量 18%) 加到预热至 140 度的捏合机中,熔融共混 30 分钟,然后出料、降温、粉碎得到粒度为 2mm 的纳米蛭石改性母料 I。

[0020] 将 12 份(W%) 纳米蛭石改性母料 I 与 88 份聚丙烯树脂物理共混后加入到双螺杆挤出机中,设定螺杆温度设定为 150 ~ 220 度,螺杆转速 300rpm。挤出造粒得到纳米蛭石改性聚丙烯树脂。将该改性聚丙烯树脂在 220 度下热压得到厚度为 10mm 的聚丙烯铸片,接着在自制的小型双向拉伸 BOPP 成型机上双向拉伸 7×7 倍得到厚度为 20 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0021] 实施例 2

[0022] 将 40 份(W%,下同) 粒度为 60 目的蛭石与 60 份 EVA 树脂(熔融指数 6g/10min;

VA 单体含量 40%) 加到预热至 130 度的捏合机中, 熔融共混 170 分钟, 然后出料、降温、粉碎得到粒度为 1mm 的纳米蛭石改性母料 II。

[0023] 将 5 份纳米蛭石改性母料 II 与 95 份聚丙烯树脂物理共混后加入到双螺杆挤出机中, 其它加工条件同实施例 1, 得到厚度为 20 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0024] 实施例 3

[0025] 将 10 份纳米蛭石改性母料 II 与 92 份聚丙烯树脂物理共混后加入到双螺杆挤出机中, 其它加工条件同实施例 1, 得到厚度为 20 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0026] 实施例 4

[0027] 将 30 份 (W%, 下同) 粒度为 100 目的蛭石与 70 份 EVA 树脂 (熔融指数 4g/10min; VA 单体含量 30%) 加到预热至 140 度的捏合机中, 熔融共混 100 分钟, 然后出料、降温、粉碎得到粒度为 4mm 的纳米蛭石改性母料 III。

[0028] 将 5 份纳米蛭石改性母料 III 与 95 份聚丙烯树脂物理共混后加入到双螺杆挤出机中, 其它加工条件同实施例 1, 在自制的小型双向拉伸 BOPP 成型机上双向拉伸 9×9 倍得到厚度为 12 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0029] 实施例 5

[0030] 将 15 份纳米蛭石改性母料 III 与 85 份聚丙烯树脂物理共混后加入到双螺杆挤出机中, 其它加工条件同实施例 1, 在自制的小型双向拉伸 BOPP 成型机上双向拉伸 9×9 倍得到厚度为 12 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0031] 比较例 1

[0032] 将上述未改性的聚丙烯树脂在 220 度下热压得到厚度为 10mm 的聚丙烯铸片, 接着在自制的小型双向拉伸 BOPP 成型机上双向拉伸 7×7 倍得到厚度为 20 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0033] 比较例 2

[0034] 将上述未改性的聚丙烯树脂在 220 度下热压得到厚度为 10mm 的聚丙烯铸片, 接着在自制的小型双向拉伸 BOPP 成型机上双向拉伸 9×9 倍得到厚度为 12 微米的 BOPP 薄膜。测定薄膜的阻隔性。

[0035] 表 1 各种 BOPP 薄膜的氧气透过率

[0036]

试样编号	对比例 1	对比例 2	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
OTR ml/m ² ·day·atm	1160	1220	281	159	73	235	116

[0037] 本领域的技术人员应该明了, 上述优选实施例只是对本发明的具体说明, 并不构成对本发明的限制。对本发明的技术方案进行各种变动和等效替换, 而不背离本发明技术方案的原理和范围, 均应涵盖在本发明权利要求的范围之中。