

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08K 13/02

C08K 13/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99813135.0

[43]公开日 2001年12月5日

[11]公开号 CN 1325423A

[22]申请日 1999.11.8 [21]申请号 99813135.0

[30]优先权

[32]1998.11.10 [33]EP [31]98870246.0

[86]国际申请 PCT/US99/26341 1999.11.8

[87]国际公布 WO00/27914 英 2000.5.18

[85]进入国家阶段日期 2001.5.10

[71]申请人 宝洁公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72]发明人 托马斯·W·F·赫恩

雷切德·梅尼夫

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 封新琴

权利要求书2页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 具有紫外阻挡性质的薄膜

[57]摘要

本发明涉及由具有抗紫外性质的热塑性材料制备的包装薄膜,其特征 在于其组成进一步包含至少一种有机化合物与至少一种无机紫外吸收化合物的组合,以改进对紫外线的阻挡作用并改进透明性。优选的是,有机化合物是苯并三唑,无机化合物是微粉化的氧化锌。更优选的是,薄膜所用的材料还包括粘结剂化合物,如二苯酮,以改善有机组分和基础树脂之间的相容性。优选的是,薄膜厚度低于80微米、优选低于35微米。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

- 1、一种由热塑性材料制备的薄膜，其特征在于其组成中进一步包含至少一种有机抗紫外化合物与至少一种无机紫外吸收化合物的组合。
- 5 2、权利要求 1 的塑料薄膜，其组成中进一步包含至少一种用于改善有机化合物在所述热塑性材料中的溶解性的化学粘结剂。
- 3、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其中热塑性材料是低密度聚乙烯。
- 4、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其是单一取向的薄膜。
- 10 5、根据权利要求 1-3 中任一项的塑料薄膜，其是双取向的薄膜。
- 6、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其中无机化合物是微粉化的金属氧化物。
- 7、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其中无机化合物是微粉化的氧化锌。
- 15 8、根据权利要求 1-6 中任一项的塑料薄膜，其中无机化合物是微粉化的二氧化钛。
- 9、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其中有机紫外吸收化合物是苯并三唑。
- 10、根据权利要求 9 的塑料薄膜，其中苯并三唑有机紫外吸收化合物包括：2-(2'-羟基-5'-甲苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑。
- 20 11、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其中粘结剂是二苯酮。
- 12、根据权利要求 11 的塑料薄膜，其中二苯酮粘结剂是 2,4-二羟基二苯酮。
- 25 13、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其是波长范围为 280 纳米至 390 纳米的光的阻挡物。
- 14、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，其厚度小于 80 微米、优选小于 35 微米。
- 15、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜，对于 35 微米的薄膜来说，其雾度小于 30%、优选小于 20%，和/或对于 70 微米的薄膜来说，其雾度小于 50%、优选小于 40%。
- 30

16、根据前述权利要求中任一项的塑料薄膜在通过流线包装法包装消费品中的应用。

17、根据前述权利要求中任一项的薄膜的制备方法，为挤坯吹塑法。

具有紫外阻挡性质的薄膜

5

发明领域

本发明涉及具有紫外阻挡性质和改进的透明性的塑料薄膜。

发明背景

包装、包裹用的热塑性薄膜是本发明能够应用的各种热塑性薄膜的代表；这类薄膜通常厚度低于 80 微米，优选低于 35 微米，且由至少一层挤塑的热塑性材料制成。这类薄膜也能够在一个或多个方向上取向以便取得特定的性质，例如，在一个优选的方向上容易撕裂。这类薄膜通常用于包装目的，例如用于卷裹包装产品，或用于制备货盘，以容纳堆置的产品。这类包装产品在一段时间内有时暴露于天然光或人工光，例如在储存期间或在商店的货架上时。构成光的一些射线能够改变或甚至降解包装产品的结构。特别是，基于纤维素的产品对紫外波长附近的射线特别敏感，当其暴露于直接或扩散的紫外光时，呈现出黄或棕色。

15

已经开发出其中结合紫外吸收化合物的一些薄膜以保护包装内含物。

一些薄膜含有无机化合物，如金属氧化物，例如二氧化钛(TiO_2)或氧化锌(ZnO)。这类薄膜在过滤大范围的紫外线方面是有效的。但是，其主要的缺陷是 TiO_2 给薄膜带来了不透明的白色。在一些应用中，例如当包装产品从外部看必须是可见的时，例如在当消费者观看货架时，就不能使用这类薄膜。限制该不透明性的一个解决方案是具有微粉化的化合物(micronized compound)。非微粉化的 TiO_2 颗粒(晶体)的粒径为约 1 微米，其聚集会具有更大的尺寸。这意味着其通过散射并反射光而产生“白”色。微粉化的 TiO_2 具有约 20 纳米的降低的粒径，其聚集物也较小。缺点是：由于降低了反射和散射效应，在紫外保护方面也有损失，原因是光保护是由于吸收和反射(散射)产生的。

20

25

一些薄膜用黄色颜料着色，所述颜料或者加入到热塑性材料中，或者作为涂层加入薄膜表面。这类黄色薄膜在过滤可见光的紫色部分和保护内含物免遭降解方面特别有效，但是，一些应用需要薄膜是透明的且未着色，例如当包装有色产品或食品时，在这些情况下，消费者必须能够看清

30

产品的真正颜色。

已经开发了一些特征为具有紫外吸收性质且具有透明颜色的薄膜。这类透明薄膜是通过使用极性有机化合物实现的，当将所述化合物加入塑料薄膜组合物中时，所述化合物具有紫外吸收性质，同时保持透明。但是，
5 这类有机化合物的主要缺陷是其在非极性热塑性基础树脂中的稳定性低。换句话说，这类有机化合物很容易迁移到均一的热塑性层中，从而薄膜呈现出油腻的表面且丧失一些紫外吸收性质，这对于消费者来说显然是不理想的。通常用于抵销该弱稳定性的解决方案是制备包含多层的薄膜。通常，包含有机紫外吸收化合物的层由极性热塑性塑料如 PET(聚对苯二甲酸
10 乙二酯)或 PEN(聚萘二甲酸乙二酯)制成，该层夹在其它两层之间使得所述有机化合物不能逸出，原因是有机化合物是极性的，而 PET/PEN 是非极性的。通过这种方式，薄膜更容易保持其紫外吸收性质。但是，由于制备多层的工艺复杂，这类薄膜的制备成本相当高。

就有机化合物来说，已经发现，苯并三唑在阻挡波长范围为 300 纳米
15 至 370 纳米的光线方面有效，而二苯酮在阻挡波长范围为 300 纳米至 400 纳米的光线方面有效。就无机化合物来说，微粉化的金属氧化物(TiO_2/ZnO)证明能够有效阻挡波长范围为 200 纳米至 320 纳米的紫外线。当白色的纤维素基的产品暴露于波长通常在紫外范围内的射线时，其呈现出降解并变黄。

20 本发明的一个主要目的是提供一种热塑性薄膜，其具有改进的紫外吸收性质、具有适用于包装目的的低厚度、是透明的、无色的和清楚的、制备成本低且容易制备、其紫外吸收性质长时期基本恒定。

发明概述

25 本发明涉及由具有抗紫外性质的热塑性材料制备的薄膜，其特征在于其组成中进一步包含至少一种紫外吸收有机化合物与至少一种无机紫外吸收化合物的组合，以改进对紫外线的阻挡作用。优选的是，有机化合物是苯并三唑，无机化合物是微粉化的氧化锌。更优选的是，薄膜所用的材料还包括粘结剂化合物，如二苯酮，以改善有机组分和基础树脂之间的相容性。优选的是，薄膜厚度低于 80 微米、优选低于 35 微米。

30

发明详述

基础树脂

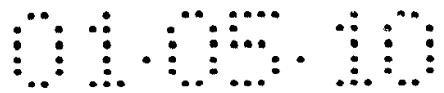
提供一种薄膜，该薄膜包含多层，但优选包含一层。所述层包含选自多种热塑性化合物的基础材料，添加剂如着色剂优选添加到所述热塑性化合物中。用于制备薄膜的基础树脂是非极性热塑性树脂如聚乙烯、聚丙烯或这类树脂的组合，但优选其仅由聚乙烯制备，更优选由低密度聚乙烯 (LDPE) 制备。另外，在本发明的另一实施方案中，所述层能够与其它层组合在一起以制备多层材料。在本发明的优选实施方案中，薄膜由三层组成，即 LDPE 树脂、包含混合有 LDPE 的抗紫外吸收剂的中间层和只包含 LDPE 的外层，从而整个薄膜是单材料的。

紫外吸收剂

10 本发明的薄膜进一步包含有机和无机紫外吸收剂，在制备薄膜之前，将所述吸收剂加入基础树脂中。事实上，这两类化合物的组合产生协同效应和改进的紫外吸收性能。已经进一步表明，最高的保护作用来自有机吸收剂，而无机吸收剂，当其单独使用时，在防护紫外线穿透薄膜方面具有很小的作用。所得的总吸收包括在波长范围为 280 纳米至 390 纳米之间的
15 吸收，并且在 300 纳米至 370 纳米之间最大。

优选用于本发明的薄膜中的极性有机紫外吸收剂包含苯并三唑化合物类的化合物，更优选是 2-(2'-羟基苯基)苯并三唑类化合物，如：2-(2'-羟基-5'-甲苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑。苯并三唑在 300-370 纳米范围内呈现出良好的吸收性能。该吸收剂的主要缺点是其迁移效应，会导致油腻的表面。
20

微粉化的二氧化钛(TiO_2)是另一可加入薄膜组成中用于其紫外吸收性质的化合物。有两种不同类型的这类在晶体尺寸上不同的金属氧化物。非微粉化的 TiO_2 颗粒(晶体)的粒径为约 1 微米，其聚集会形成更大的尺寸。这
25 意味着其能够通过可见光检测出来，并通过散射并反射日光而产生“白”色。对于达到本发明所需要的良好的透明性而言，这类性质显然是不理想的。微粉化的 TiO_2 具有约 20 纳米的降低的粒径，这也使其聚集物较小。之后要考虑的是为了尽可能使颗粒(即，聚集体)粒径在可见范围之外，降低薄膜不透明性，但同时使用微粉化的级别将吸收性质保持在紫外波长内。
30 缺点是由于降低反射和散射效应，在紫外保护方面也有损失，原因是光保护是由于吸收和反射(散射)而产生的。



本发明的薄膜组合物中可以使用任何类型的微粉化的金属氧化物，但是，金属氧化物优选是微粉化的二氧化钛或微粉化的氧化锌(ZnO)。

微粉化的二氧化钛的大的好处是其在基础材料内不迁移且基本上不会改变薄膜的物理性质如摩擦系数和表面能。这些物理性质使微粉化的金属氧化物如二氧化钛特别适合与其它紫外吸收剂组合使用。

粘结剂

极性有机紫外吸收剂被广泛用作塑料薄膜组合物中的添加剂，但是其主要缺陷是其在非极性热塑性树脂中的弱稳定性。该弱稳定性通常导致极性有机紫外吸收剂从层内部迁移到其表面上，且能够通过触摸薄膜感觉油腻而识别出来。该迁移作用也并且更重要的是导致薄膜的紫外阻挡性质的损失。

正如前面所解释的那样，由于苯并三唑在热塑性塑料中的弱溶解性，苯并三唑迁移到薄膜表面上。这导致防护性质的损失并且使薄膜有触摸油腻感。在本发明的第一实施方案中，薄膜的紫外吸收性能是通过向薄膜的热塑性基础树脂中加入用于协同作用和改进阻挡性质的苯并三唑并结合微粉化的金属氧化物而实现的。

在本发明的第二且优选的实施方案中，薄膜包含用于协同作用和改进阻挡性质的苯并三唑与微粉化的金属氧化物的组合，并且还包含降低苯并三唑在热塑性树脂中的迁移性的粘结剂。优选的是，粘结剂是二苯酮，更优选是羟基-二苯酮。二苯酮化合物是可以用于其紫外吸收性质的其它有机化合物。与苯并三唑相比，二苯酮在 300 - 400 纳米的范围内呈现出更高的透过性(即，其紫外阻挡性质比苯并三唑低)，但是在热塑性原料化合物中，其比苯并三唑稳定，该稳定性是其优于苯并三唑类化合物的明显的好处。尽管当单独使用时，二苯酮呈现出紫外吸收性质，但其用于本发明中主要是增加苯并三唑在热塑性基础树脂中的溶解性，即，用作所述苯并三唑对所述热塑性树脂的粘结剂。

更优选的是，粘结剂选自下列化合物：2,4-二羟基二苯酮、2,2',4-三羟基二苯酮、2,2',4,4'-四羟基二苯酮、2-羟基-4-辛氧基二苯酮。由于羟基的存在，这类化合物的吸收范围扩大，同时观察不到底物的显著褪色。

本发明的优选实施方案是通过包含三层的薄膜得到的，抗紫外吸收化合物包含在中间层内，外层只包含热塑性基础树脂，其更优选是 LDPE。薄

膜由下列组分构成：有机吸收剂/粘结剂/无机吸收剂，所述组分分别以0.3/0.6/1.0%的比例熔化在薄膜内。有机吸收剂是2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯代苯并三唑；无机吸收剂是微粉化的金属氧化物，优选是二氧化钛或氧化锌，更优选的是氧化锌，原因是氧化锌提供的吸收性质相当于二氧化钛的吸收性质，同时对于相同浓度来说，氧化锌提供更好的薄膜透明性。使有机紫外吸收剂在热塑性树脂中溶解度更大的粘结剂是二苯酮类化合物，优选是2,4-二羟基二苯酮。尽管作为例子给出以百分比表示的上述组合物，但应当理解，根据所需的性质，能够改变该组成。

制备方法

10 可以使用任何能够制备出本发明所述的薄膜的合适的方法，例如挤塑法或挤坯吹塑法，所述方法是本领域公知的制备塑料薄膜的方法。所述薄膜能够在一个或多个方向上取向，以便取得特定的机械性质，例如在一个或多个优选方向上的撕裂性质。

15 在一个优选实施方案中，制备方法包括下列步骤：(a) 将紫外吸收剂和粘结剂的颗粒(如果有的话)，以及少量热塑性基础树脂颗粒熔化，以便形成母料；(b) 将母料颗粒和热塑性基础树脂颗粒以特定比例熔化在一起，以便得到聚合物材料；(c) 将所述聚合物材料引入挤塑机内，以便得到熔化聚合物。优选的是，至少使用两个挤塑机用于进一步形成至少两个不同层；(d) 在模芯周围从挤塑机中流出熔化聚合物，然后通过环形模口，以便挤塑，
20 优选是垂直挤塑所述熔化聚合物成管形。优选在本发明中，所设计的模和环应使得挤塑出的管包含三层，中间层包含熔化聚合物和母料，外层只包含热塑性树脂，而不含紫外吸收剂；(e) 借助通过模芯中央保持的空气压力将管膨胀成具有所需直径的垂直伸长的膜孔(bubble)。膜孔的膨胀伴随有其厚度的相应降低。通过在所述膜孔近端处的模头和其远端处的夹辊保持膜
25 孔压力。重要的是，空气压力、以及挤塑机挤出量、引出速度和模头温度恒定，以便确保膜孔厚度的均一性；(f) 当熔化物固化并稳定成完全的密致膜孔后，将薄膜垂直向上拉伸并折叠成平折膜管，该管优选是电晕表面处理，用于增强油墨或胶粘结性；(g) 然后将压瘪的管进行修边，或在折痕处纵切以分成两个厚度。也能够直接折叠和/或粘结或密封以制成包或其它
30 加工物品。

内含物

上述薄膜通常用于任何用途中，如保护农产品，但优选用作包装薄膜，使用流线包装或折叠，以及热或冷密封，用于制备包或小袋。也能够将所述薄膜制备成收缩薄膜。但所述薄膜优选是用于卷裹(wrap-around)法中用于紫外敏感产品的多包装(multipacks)或货盘，所述产品如纤维素基的产品，最优选是白色的纤维素基的产品，如用于家庭清洁目的的纸卷。一个实例是流线包装用于家庭清洁目的的具有两个或多个纸卷的多包装。这类方法通常包括下列步骤：(a) 借助通过其左右侧能够移动的平薄膜帘将纸卷(例如其中两个)推在一起而在纸卷周围制备薄膜卷，从而纸卷的周边被薄膜覆盖；(b) 制备纵向密封以便在纸卷周围产生薄膜筒；(c) 折叠并密封薄膜筒的顶端和底端以便密封包装。

这类纸基产品在其颜色为白色时，对消费者特别具有吸引力。这类产品通常在大面积暴露于引起发黄的自然光或人工光下生产后储存。这类产品当暴露于含有紫外线，即波长范围在 280-435 纳米的光线的光源时，由于这类产品的化学结构被紫外线改变，会受到损坏。结果是，颜色改变，呈现出黄色或甚至棕色。这类改变对消费者来说显然是不理想的，主要是在产品颜色是纯的如白色的情况下。发黄不是线性过程，即其不仅仅取决于一个因素，如紫外线的强度或紫外波长，或取决于产品已经暴露于光的时间，而且它也取决于除辐射之外的不同的和组合的因素，如湿度、温度或氧含量。

最后，已经发现薄膜的浓度和厚度对薄膜的透过性能有很大的影响。而且，使用具有不同化学性质的组合的紫外吸收化合物能够在其之间取得协同效应，由于该协同效应允许在薄膜中使用低用量的化学品，所以该效应明显是理想的，从而带来具有类似的、或甚至改进的紫外吸收性质的更廉价的薄膜。对于薄膜来说，即对于其厚度小于 80 微米、优选小于 35 微米的薄膜来说，尤其是这样。

本发明的薄膜优选主要用于这类用途如包装，因此需要低厚度和优异的透明性。更重要的是，厚度低需要的材料就会少，从而得到生产成本低的薄膜。本发明的薄膜的厚度小于 80 微米、优选小于 35 微米。

益处

上述组成，特别是包含与粘结剂熔化在一起的有机和无机紫外吸收剂的优选组合物，对于厚度小于 80 微米、优选小于 35 微米的薄膜来说，提

供了优异的透明性，所述薄膜包含三层，紫外吸收化合物包含在中间层中。在暴露于中欧国家的直接日光下时，与非保护性的薄膜相比，证明用这类薄膜得到的保护阻挡作用将薄膜褪色降低了 8 倍。

- 5 包含与粘结剂熔化在一起的有机和无机紫外吸收剂的上述优选组合物呈现出优异的透明性。事实上，对于 35 微米的薄膜来说，这类组合物提供的雾度小于 30%、优选小于 20%，和/或对于 70 微米的薄膜来说，这类组合物提供的雾度(haze)小于 50%、优选小于 40%(雾度测量值是根据 ASTM 1003 法得到的)。雾度值是以由于吸收或反射被薄膜吸收的人工光的百分数给出的。