



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107075193 B

(45) 授权公告日 2020.10.02

(21) 申请号 201580051439.X

(22) 申请日 2015.09.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107075193 A

(43) 申请公布日 2017.08.18

(30) 优先权数据
62/054425 2014.09.24 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/051299 2015.09.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/048925 EN 2016.03.31

(73) 专利权人 科慕埃弗西有限公司
地址 美国特拉华州

(72) 发明人 P.M.尼登祖 D.康纳 D.乔普拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 王伦伟 李炳爱

(51) Int.Cl.
C08L 23/06 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 102105526 A, 2011.06.22
CN 102105526 A, 2011.06.22
US 2010034893 A1, 2010.02.11
CN 103819788 A, 2014.05.28
CN 101268125 A, 2008.09.17

审查员 韦腾

权利要求书1页 说明书9页 附图9页

(54) 发明名称

对光敏实体具有增强的保护作用的材料

(57) 摘要

本发明基于用于包装物质(诸如食品)的新型包装材料这一惊人发现,所述材料能够防止存在于这些物质中的实体光氧化。具体地讲,这些新型包装材料包括具有新型特定比率的填料(优选碳酸钙)和二氧化钛的聚合物树脂的混合物,这使得所述材料具有意想不到的性能。

1. 一种组合物, 包含:
 - a) 可熔融加工的树脂, 其中所述可熔融加工的树脂是聚乙烯;
 - b) 二氧化钛颗粒, 其中所述二氧化钛颗粒以基于所述组合物总重量1.5-3重量%的量存在于所述组合物中, 以及具有小于或等于20 nm的平均尺寸分布; 以及
 - c) CaCO_3 填料,其中所述组合物包含的 CaCO_3 填料与二氧化钛颗粒的重量比选自17:1、8.5:1和4.2:1。
2. 根据权利要求1的组合物, 其中所述组合物具有大于60的LPF值。
3. 根据权利要求2所述的组合物, 其中所述 CaCO_3 填料具有介于20和1000微米范围内的粒度范围。
4. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述组合物用于形成包装。
5. 根据权利要求4所述的组合物, 其中所述包装包括牛奶纸箱。
6. 根据权利要求5所述的组合物, 其中所述牛奶纸箱具有介于0.010和0.040英寸之间的壁厚度。
7. 根据权利要求6所述的组合物, 其中所述牛奶纸箱具有介于0.020和0.040英寸之间的壁厚度。
8. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述 CaCO_3 填料具有介于20和1000微米范围内的粒度范围。

对光敏实体具有增强的保护作用的材料

技术领域

[0001] 本发明涉及显著保护光敏实体免受光氧化的包装,包括具有特定比率的碳酸钙和TiO₂浓度的薄膜。

背景技术

[0002] 包装保护其所覆盖的物质的能力在很大程度上取决于用于设计和构造包装的材料(参考:Food Packaging and Preservation;edited M.Mathlouthi,ISBN:0-8342-1349-4;Aspen publication;Copyright 1994(《食品包装和保存》,M.Mathlouthi编辑,ISBN:0-8342-1349-4,Aspen出版,版权所有1994);Plastic Packaging Materials for Food;Barrier Function,Mass Transport,Quality Assurance and Legislation:ISBN 3-527-28868-6;edited by O.G Piringer;A.L.Baner;Wiley-vch Verlag GmbH,2000(《食品用塑料包装材料-阻隔功能、传质、品质保证和立法》,ISBN 3-527-28868-6,0.G Piringer和A.L.Baner编辑,Wiley-vch Verlag股份有限公司,2000年)。优选的包装材料能够使水分、光和氧的渗透性最小,这通常被称为阻隔特性。

[0003] 已经开发了许多具有增强的机械阻隔特性(包括更大的拉伸强度、爆裂强度、刚度、撕裂强度、抗挠曲性、阻塞性和摩擦系数)的包装。这些包装由聚合物基质制成,聚合物基质主要负责提供承受物理应力(诸如,压力、温度、剪切力和透湿性)的强度(通过防止包装破裂)。可将矿物质(包括碳酸钙)添加到聚合物基质中,以进一步增强材料的机械性能。已知碳酸钙能够进一步减少收缩并改善包装的表面光洁度(Functional Fillers for Plastics;ISBN-13 978-3-527-31054-8;edited by Marino Xanthos;copyright 2005 WILEY-VCH Verlag GmbH(《塑料用功能性填料》,ISBN-13 978-3-527-31054-8,Marino Xanthos编辑,版权所有2005,WILEY-VCHVerlag股份有限公司)。另外,已知碳酸钙能够通过代替价格更贵的塑料树脂使用而降低包装的成本。

[0004] 材料的阻光特性通常通过测量不透明度来确定。“不透明度”被定义为极少或没有光能够通过材料,其通过测量透光率来确定。透光率值较高的材料将被认为不透明度较低,反之亦然。开发的大多数食品包装具有较差的透光性,以防止光接触食品并防止食品变质。当将碳酸钙添加到具有聚合物基质的材料中时,通常认为碳酸钙对增强材料的不透明度或降低其透光率几乎没有影响。但除了添加碳酸钙之外,还将矿物质添加到这种材料中时,就会大大增强材料的不透明度。二氧化钛便是这样的矿物质,其能够极大地降低材料的透光率并且经常用于食品包装中。

[0005] 本领域已经充分研究了碳酸钙和二氧化钛的光学性能,光学性能可使用混色定律(Principles of Color technology;3rd edition;Roy Berns;ISBN 0-471-19459-X;Copyright 2000,John Wiley and Sons.page 150)(《颜色技术原理》,第3版,Roy Berns,ISBN 0-471-19459-X,版权所有2000,约翰威立出版社,第150页)和库贝卡-芒克理论(Kubelka,P.and F.Munk;Z.tech,Physik 31(1930),1-16(Kubelka,P.和F.Munk,Z.tech,Physik,第31版(1930年),第1-16页))来描述。库贝卡-芒克理论提出,通过可见光散射产生

的不透明度(其是二氧化钛和碳酸钙的函数)是由于塑料介质和颜料直径大小介于0.1和1.0微米范围内的矿物颗粒之间的折射率差异导致的。矿物共混物和塑料介质的折射率之间的差异为通过光散射产生不透明度创造了条件。例如,碳酸钙的折射率在547nm处接近1.59,低密度聚乙烯(LDPE)在547nm处接近1.52; δ 为0.7。金红石二氧化钛在547nm处的折射率值为2.61,LDPE的值为1.52;差异为1.09。因此,在相同浓度下,二氧化钛提供的不透明度比碳酸钙高一个数量级。

[0006] 本领域已经制备了包含碳酸钙和二氧化钛的混合物的包装材料。这种材料的一个实例在日本专利申请No.Kokai 2013-252645 (P22013-252645A)中有所描述,该专利申请提出了包含碳酸钙和二氧化钛的包装组合物。具体地讲,该专利申请提出了制备具有增强的阻氧性能的包装用双轴拉伸多层聚丙烯薄膜的方法。该多层包装被描述为具有一个聚丙烯层,该聚丙烯层包含3至15质量%的碳酸钙和0.5至3质量%的氧化钛。该专利申请没有提出或表明将碳酸钙添加到材料中会显著增加材料的不透明度。为了增加物质(包括食品和药品)的保质期,有必要确定具有很好阻光特性并且能够保护存在于这些物质(诸如,食品和药品)中的光氧化敏感实体的新型包装材料。

发明内容

[0007] 本发明基于用于包装物质(诸如食品)的新型包装材料这一惊人发现,该材料能够防止存在于这些物质中的实体光氧化。具体地讲,这些新型包装材料包括具有新型特定比率的填料(优选碳酸钙)和无机颜料(优选二氧化钛)的聚合物树脂的混合物,这使得该材料具有意想不到的性能。

[0008] 本发明的一个实施例是包含以下物质的组合物:可熔融加工的树脂;无机颜料(优选二氧化钛);和填料(优选碳酸钙);其中该组合物包含16重量份的填料对1重量份的无机颜料。通常将该组合物干燥以形成层、包装或覆盖物。优选地,该层大于十毫米(mls)。本发明的另一个实施例是包含可熔融加工的树脂、无机颜料(优选二氧化钛)和填料(优选碳酸钙)的组合物,其中该组合物包含3至11重量份的填料对1重量份的无机颜料,并且填料大于该组合物的16重量%。

[0009] 本发明的优选包装是厚度为0.010英寸或更大、优选地介于0.010至0.040英寸之间、更优选地介于0.020至0.040英寸之间的薄壁纸箱,例如牛奶纸箱。优选的包装通常具有大于20、大于30、大于40、大于50、大于60、大于70、大于80但小于100的TAPPI不透明度。本发明的包装的TAPPI不透明度通常在20至95、30至95、40至95、50至95、60至95、70至95以及80至95的范围内。本发明的包装的LPF值大于10、大于15、大于20、大于25、大于30、大于35、大于40、大于45、大于50、大于55、大于60、大于65、大于70或大于75。包装的可熔融加工的树脂优选地选自聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯酸甲酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酰胺、聚苯硫醚、聚缩醛和/或它们的共混物。

[0010] 本发明的另一个实施例是保护对光氧化敏感的实体的方法,包括:a)提供包含以下物质的包装:可熔融加工的树脂;无机颜料(优选二氧化钛颗粒);以及填料(优选碳酸钙),其中该组合物包含3至16重量份的填料对1重量份的无机颜料,该无机颜料具有介于60和100之间的不透明度;以及b)用该包装覆盖对光氧化敏感的实体,该包装具有大于40的

LPF值和0.01英寸或更大的厚度。

附图说明

- [0011] 图1示出了随碳酸钙的量不断增加的LDPE基质的TAPPI不透明度值。
- [0012] 图2示出了随二氧化钛的量不断增加的LDPE基质的TAPPI不透明度值。
- [0013] 图3示出了具有特定二氧化钛和碳酸钙浓度的LDPE基质的不透明度等值线图。
- [0014] 图4示出了图3的三维表示。
- [0015] 图5示出了光保护因子 (LPF) 与二氧化钛和碳酸钙的混合物的关系。
- [0016] 图6示出了图5的三维表示。
- [0017] 图7示出了包含二氧化钛和/或碳酸钙的LDPE基质的TAPPI不透明度。
- [0018] 图8示出了包含二氧化钛和/或碳酸钙的LPDE基质的LPF (光保护因子)。
- [0019] 图9示出了包含二氧化钛和/或碳酸钙的LPDE基质的LPF的柱形图。
- [0020] 图10示出了包含二氧化钛和/或碳酸钙的LPDE基质的TAPPI不透明度的柱形图。

具体实施方式

[0021] 应当理解,本发明不受具体实施例的限制,所述实施例当然能够改变。还应当理解,本文所用的术语仅仅是为了描述具体实施例,而不旨在进行限制。此外,出于引用目的,本文所引用的所有出版物均以相同的范围以引用方式并入本文,就像各自具体地且单独地表明以引用方式并入本文。

[0022] 如在本说明书和所附权利要求中所用,单数和单数形式的术语(例如,“一个”、“一种”和“所述”)包括复数指代,除非文中另有明确说明。因此,例如,提及“TiO₂”、“TiO₂颗粒”、“所述TiO₂颗粒”或“一个TiO₂颗粒”也包括多个TiO₂颗粒。术语“TiO₂颗粒”的使用还包括作为实际物质的那些TiO₂颗粒的许多分子。

[0023] 此外,如本文所用,“包含”应被解释为明确指定存在提及的所述特征、整数、步骤或组分,但是不排除存在或添加一种或多种特征、整数、步骤、组分或它们的组合。因此,例如包含光敏实体的样品可含有另外的光敏实体或其他组分,诸如其他非光敏实体或营养物质。另外,术语“包含”旨在包括由术语“基本上由...组成”和“由...组成”涵盖的实例。类似地,术语“基本上由...组成”旨在包括由术语“由...组成”涵盖的实例。

[0024] 测量材料的不透明度

[0025] 测量通过包装透射的光和测量包装内一种或多种光敏实体的光氧化之间的关系尚不清楚。通常,人们认为不透明度高(和/或透光率低)的材料可增强对食品的保护,防止其变质。不透明度是材料不允许光穿过其中的一种特性。透光率较高通常会导致不透明度较低,反之亦然。图1示出了当碳酸钙浓度特定地增加2至4重量%并且不添加使用二氧化钛时LPDE片材的不透明度增加。图2示出了当二氧化钛浓度特定地增加0.1至1重量%并且不添加碳酸钙时LPDE片材的不透明度增加。在增强LPDE片材(基质)的TAPPI不透明度方面,二氧化钛比碳酸钙的效率近十倍。图3和图7示出了同时包含碳酸钙和二氧化钛的LPDE片材的不透明度增加。如图3和图7所示,随着二氧化钛的量增加,具有碳酸钙和二氧化钛的混合物的LPDE片材的不透明度增加,说明添加碳酸钙不会导致与二氧化钛混合的LPDE片材的不透明度明显增加。请参考实例部分了解对所进行的实验、所生成的数据和附图形成的描述。

[0026] 测量材料的LPF

[0027] 然而,不透明度测量值可能不能精确地衡量材料保护其覆盖的物质免受光氧化的能力。本发明主要集中在确定保护实体(诸如,核黄素、姜黄素、肌红素、叶绿素(所有形式)、维生素A和四碘荧光素)免受光氧化的新型材料。可用于本发明的其他光氧化敏感实体包括存在于食品、药品、生物材料(诸如,蛋白质、酶)和化学材料中的那些实体。一种或多种光敏实体的光氧化速率被称为“光保护因子”或“LPF”,其不同于不透明度和/或透光率测量值。LPF是光敏实体浓度的一半发生光氧化所需的时间。因此,与具有低LPF值的材料相比,具有高LPF值的材料在用于包装一种或多种光敏实体时可在光敏实体发生光氧化之前在光中存在更长时间。令人惊讶的是,申请人发现:1) 包装材料的LPF值与不透明度(透光率)值之间没有直接相关性,以及2) 具有特定浓度的碳酸钙和二氧化钛的包装材料具有极高的LPF值。测量LPF的具体实施方式在标题为“Methods for Determining Photo Protective Materials(用于测定光保护材料的方法)”的公开专利申请W02013/163421和标题为“Devices for Determining Photo Protective Materials(用于测定光保护材料的装置)”的公开专利申请W02013/162947中进一步描述,上述专利申请以引用方式并入本文。其他信息可在本专利申请的实例部分中找到。

[0028] 如上所述,确定了包含二氧化钛和碳酸钙的混合物的包装材料具有意想不到的惊人LPF值。图5和图6以及后文的图表示出了具有二氧化钛和碳酸钙的不同混合物的三种LPDE片材,对这三种LPDE片材进行了测试以确定这些包装材料的LPF值。LPF值远远高于预期,并且不对应于图1至图3以及图8至图10所示的材料的不透明度测量值。换句话讲,仅仅防止光穿过材料并不能防止光敏实体的光氧化。

[0029] 本发明的包装材料包含相对份的CaCO₃和相对份的TiO₂。相对碳酸钙被定义为材料的重量百分数乘以包含该材料的层的厚度(单位为密耳)(例如,如果相对CaCO₃为800,那么表示在40密耳厚的包装结构层中包含20重量%的CaCO₃,或者在20密耳厚的包装结构层中包含40重量%的CaCO₃),即当CaCO₃与TiO₂的重量比为4.5、8.6和17.1时,LPF值大于60。本发明涉及矿物填料与二氧化钛的比率,优选地为CaCO₃(优选的矿物填料)与TiO₂的比率。本发明的一个实施例涉及对于任何给定厚度均具有光保护性能的优选比率在4.5、8.6和17.1范围内。

[0030] 本发明的材料可用于形成包装。本发明的优选包装是厚度为0.010英寸或更大、优选地介于0.010至0.040英寸之间、更优选地介于0.020至0.040英寸之间的薄壁纸箱,例如牛奶纸箱。优选的包装通常具有大于20、大于30、大于40、大于50、大于60、大于70、大于80但小于100的TAPPI不透明度。

[0031] 二氧化钛

[0032] 处理颜料:

[0033] 可以设想,任何无机颜料均可用于本发明中。所谓无机颜料,是指均匀分散在整个聚合物熔体中并赋予聚合物熔体颜色和不透明度的无机颗粒材料。无机颜料的一些实例包括但不限于ZnO和TiO₂。用于本发明的填料包括CaCO₃、BaSO₄、二氧化硅、滑石或粘土。优选的填料是CaCO₃,优选的无机颜料是二氧化钛颗粒。

[0034] 具体地讲,二氧化钛在本公开的方法和产品中是特别有用的颜料。可用于本公开的二氧化钛(TiO₂)颜料可以是金红石或锐钛矿结晶形式。其通常通过氯化物方法或硫酸盐

方法来制备。在氯化物方法中,将 $TiCl_4$ 氧化成 TiO_2 颜料。在硫酸盐方法中,将硫酸和含钛的矿石溶解,然后所得的溶液经过一系列步骤产生 TiO_2 。硫酸盐和氯化物方法均在“The Pigment Handbook”, Vol.1, 2nd Ed., John Wiley&Sons, NY (1988) (《颜料手册》,第2版,第1卷,纽约约翰威立出版社,1988年)中进行了更详细地描述,该文献的教导以引用方式并入本文。颗粒可以是颜料或纳米颗粒。

[0035] 所谓“颜料”,是指二氧化钛颜料具有小于1微米的平均尺寸。通常,颜料具有约0.020至约0.95微米、更通常为约0.050至约0.75微米、最通常为约0.075至约0.60微米的平均尺寸,该平均尺寸通过Horiba LA300粒度分析仪测量。

[0036] 二氧化钛颜料可为基本上纯的二氧化钛或者可包含其他金属氧化物,诸如二氧化硅、氧化铝、氧化锆。可例如通过将钛化合物与其他金属化合物共氧化或共沉淀来将其他金属氧化物结合到颜料中。如果进行共氧化或共沉淀,那么基于颜料的总重量计,可存在最多约20重量%、更通常为0.5至5重量%、最通常为约0.5至约1.5重量%的其他金属氧化物。

[0037] 二氧化钛颜料也可进行一种或多种金属氧化物表面处理。也可使用本领域的技术人员已知的技术实施这些处理。金属氧化物处理的实例包括二氧化硅、氧化铝和氧化锆等。基于颜料的总重量计,此类处理可以约0.1至约20重量%、通常为约0.5至约12重量%、更通常为约0.5至约3重量%的量存在。

[0038] 无机颜料可具有约30至约75 m^2/g 、更通常为约40至约70 m^2/g 、还更通常为约45至约65 m^2/g 、还更通常为约50至约60 m^2/g 的表面积。

[0039] 本发明还可在组合物内使用介于约0.1至约50重量%、或约0.5至约30重量%、或约0.5至约10重量%、或约0.5至2重量%的纳米 TiO_2 (基于组合物的总重量计)。纳米 TiO_2 可具有小于或等于约125nm、或 $\leq 100nm$ 、或 $\leq 50nm$ 、或 $\leq 40nm$ 、或 $\leq 20nm$ 的平均尺寸分布。纳米 TiO_2 优选地涂覆有酸、硅化合物、另一种金属氧化物或者它们中的两种或更多种的组合。涂层可在约0.1至约25重量%、或0.1至约10重量%、或约0.3至约5重量%、或约0.7至约2重量%的范围内。纳米 TiO_2 可以是商购获得的或通过本领域技术人员已知的任何方法制备的,诸如通过美国专利6,667,360中公开的方法制备。磷酸、金属磷酸盐、金属卤化物、金属碳酸盐、金属硫酸盐或者它们中的两种或更多种的组合可用于控制纳米 TiO_2 的结晶度、非晶含量或可磨性。金属可以是钠、钾、铝、锡或锌。颗粒的表面反应性也可通过用上述表面剂(诸如,金属氧化物、酸或硅烷)涂覆来控制。

[0040] 组合物还可包含增塑剂、荧光增白剂、增粘剂、稳定剂(例如,水解稳定剂、辐射稳定剂、热稳定剂和紫外(UV)光稳定剂)、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、着色剂、染料或颜料、消光剂、填料、阻燃剂、润滑剂、增强剂(例如,玻璃纤维和薄片)、加工助剂、防滑剂、滑爽剂(例如,滑石、防结块剂)和其他添加剂。

[0041] TiO_2 可以约0.1至约80重量%、或约0.5至约30重量%、或约0.5至约10重量%、或约/优选1.5至3重量%的量存在于组合物中(基于组合物的总重量计)。 TiO_2 可具有小于或等于约350nm、或 $\leq 250nm$ 、或 $\leq 125nm$ 、或 $\leq 100nm$ 、或 $\leq 50nm$ 、或 $\leq 40nm$ 、或 $\leq 20nm$ 的平均尺寸分布。 TiO_2 优选地涂覆有含羧酸的材料、多元醇、酰胺、胺、硅化合物、另一种金属氧化物或者它们中的两种或更多种的组合。涂层可在约0.1至约25重量%、或0.1至约10重量%、或约0.3至约5重量%、或约0.7至约2重量%的范围内。酸可以是羧酸,诸如己二酸、对苯二甲酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、水杨酸以及它们的酯或盐。硅化合物的实例可

以是硅酸盐或有机硅烷或硅氧烷,包括硅酸盐、有机烷氧基硅烷、氨基硅烷、环氧基硅烷和巯基硅烷(诸如,己基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、壬基三乙氧基硅烷、癸基三乙氧基硅烷、十二烷基三乙氧基硅烷、十三烷基三乙氧基硅烷、十四烷基三乙氧基硅烷、十五烷基三乙氧基硅烷、十六烷基三乙氧基硅烷、十七烷基三乙氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷,以及它们中的两种或更多种的组合。金属氧化物的实例包括 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 或者它们中的两种或更多种的组合。

[0042] 聚合物组合物/聚合物熔体

[0043] 在聚合物组合物/熔体中,可与本公开处理过的颗粒一起使用的可熔融加工的聚合物包括高分子量聚合物。用于本公开的聚合物是高分子量可熔融加工的聚合物。所谓“高分子量”,旨在描述聚合物由ASTM方法D1238-98测量,具有0.01至50、通常为2至10的熔体指数值。所谓“可熔融加工的”是指以下聚合物:其可通过包括获得熔融态的所述聚合物的阶段来挤出,或换句话讲转化为成型制品。适用于本公开的聚合物包括(以举例的方式但不限于)烯键式不饱和单体(包括烯烃如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯)的聚合物以及乙烯和更高级烯烃(例如包含4至10个碳原子的 α 烯烃)或乙酸乙烯酯的共聚物;乙烯基聚合物例如是聚氯乙烯、聚乙烯基酯如聚乙烯乙酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯酸均聚物和共聚物;酚醛树脂;醇酸树脂;氨基树脂;环氧树脂;聚酰胺、聚氨酯;苯氧基树脂;聚砜;聚碳酸酯;聚酯和氯化聚酯;聚醚;羧酸树脂;聚酰亚胺;和聚氧乙烯。聚合物的混合物也在考虑的范围内。适用于本公开的聚合物还包括各种橡胶和/或弹性体(天然的聚合物或基于各种二烯单体与上述聚合物的共聚、接枝或物理共混的合成聚合物),这些在本领域中都是众所周知的。通常,聚合物可选自聚烯烃、聚氯乙烯、聚酰胺和聚酯以及这些物质的混合物。更常使用的聚合物是聚烯烃。最常使用的聚合物是选自聚乙烯、聚丙烯以及它们的混合物的聚烯烃。典型的聚乙烯聚合物是低密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯。

[0044] 其他添加剂

[0045] 多种添加剂可作为必要的、期望的或常规的添加剂存在于通过本公开的方法制备的聚合物组合物中。此类添加剂包括聚合物加工助剂(例如含氟聚合物、含氟弹性体等)、催化剂、引发剂、抗氧化剂(例如受阻酚如丁基化羟基甲苯)、发泡剂、紫外光稳定剂(例如受阻胺光稳定剂或“HALS”)、有机颜料(包括着色颜料)、增塑剂、防结块剂(例如粘土、滑石、碳酸钙、二氧化硅、硅油等)、找平剂、阻燃剂、抗缩孔添加剂等。

[0046] 制备形成塑料制品的聚合物组合物

[0047] 可通过干混和湿混将本发明的 TiO_2 颗粒添加到本发明的聚合物组合物中。在湿混中,可将颗粒转化成浆料或溶解在溶剂中,然后与其他成分混合。在本公开的一个实施例中,可使处理过的颗粒与第一高分子量可熔融加工的聚合物接触。可使用本领域技术人员已知的任何熔融混合技术。一般来讲,将处理过的颗粒、其他添加剂和可熔融加工的聚合物放在一起,然后在共混操作(例如干混)中进行混合,所述共混操作向聚合物熔体施加剪切力以形成包含颗粒、更通常被着色的聚合物。可熔融加工的聚合物通常以颗粒、细粒、粒料或方粒料的形式获得。用于干混的方法包括在袋中振荡或者在封闭容器中翻滚。其他方法包括利用搅拌器或桨叶共混。处理过的颗粒和可熔融加工的聚合物可利用螺杆式装置共喂

入,所述装置在聚合物达到熔融状态之前将处理过的颗粒、聚合物及可熔融加工的聚合物混合在一起。作为另外一种选择,可将所述组分单独喂入到它们可利用本领域已知的任何方法熔融共混的设备中,所述设备包括螺杆喂料机、捏合机、高剪切混合器、共混搅拌器等。典型的方法是利用班伯里密炼机、单螺杆和双螺杆挤出机以及混合连续搅拌器。加工温度取决于所用聚合物及共混方法,并且是本领域的技术人员所熟知的。混合的强度取决于所述聚合物的特性。由本公开的方法制备的包含处理过的颗粒的聚合物组合物用于生产成型制品。存在于包含颗粒的聚合物组合物和成型聚合物制品中的颗粒的量将取决于最终应用而变化。但是,基于组合物的总重量计,聚合物组合物中的颗粒的量通常在约30至约90重量%、优选地在约50至约80重量%的范围内。最终用途(诸如成型制品,例如聚合物薄膜)中的颗粒的量可在约0.01至约20重量%、优选地在约0.1至约15重量%、更优选地在约5至约10重量%的范围内。成型制品通常通过以下过程制备:将包含处理过的颗粒的聚合物与第二高分子量可熔融加工的聚合物熔融共混,以制备可用于形成制造成品的聚合物,所述包含处理过的颗粒的聚合物包括第一高分子量可熔融加工的聚合物。利用如上文所公开的本领域已知的任何方法,将包含处理过的颗粒的聚合物组合物与第二高分子量聚合物熔融共混。在该过程中,通常使用双螺杆挤出机。共旋转双螺杆挤出机购自Werner和Pfleiderer公司。将熔融共混的聚合物挤出以形成成型制品。根据本公开处理过的无机颗粒能够分散在整个聚合物熔体中。通常,处理过的无机颗粒能够均匀地分散在整个聚合物熔体中。此类颗粒可表现出在聚合物内轻微程度地结块。微量的颗粒也可迁移到聚合物熔体的表面,但是任何此类迁移不会达到足以使颗粒适合作为表面活性物质(诸如防结块剂)的程度。在一个实施例中,本公开涉及可用作母料的聚合物组合物。当用作母料时,该聚合物可为可用于形成成型制品的聚合物共混物同时提供不透明度和粘度特性。以下实例是对本公开例证性和典型性实施例的说明,其并不旨在限制本公开的范围。在不脱离所附权利要求的真实精神和范围的情况下,可使用多种修改形式、替代结构和等同形式。在一个实施例中,聚合物薄膜可基本上不含其他常规着色剂,并且仅包含本公开的处理过的二氧化钛颜料。

[0048] 实例

[0049] 制备包装的方法

[0050] 通过以下过程形成CaCO₃-TiO₂聚乙烯混合物:将139.7g DuPont 20(低密度聚乙烯树脂;密度为0.92g/cm³;MFR(190°C/2.16kg)=1.9g/10min)与95g 50%CaCO₃浓缩物和5.6g 50%TiO₂浓缩物混合。按照材料的重量计,该组合物产生25重量%的CaCO₃和1.5重量%的TiO₂,优选的CaCO₃/TiO₂比率为16.5。

[0051] 然后将该混合物在双辊研磨机上复合,该双辊研磨机的前辊温度为105°C,后辊温度为115°C。前辊和后辊都安装有刮刀。前辊和后辊具有0.09cm的间隙。然后将DuPont 20聚乙烯以635/635cm/min的前后辊速度形成带。以914/914cm/min的前后辊速度添加该混合物,然后进行两次切割。将混合物(现在为复合聚乙烯片材)从辊上拉下,并用刮刀切割该混合物。接下来,将该复合聚乙烯片材制成球状,然后放回研磨机间隙中。将前后辊速度增加到1370.1066cm/min,然后进行十(10)次切割。将聚乙烯片材切割成5cm×10cm的条带,并储存在白色包装或铝箔中。

[0052] 然后使用Carver压机,以下述方式操作从双辊研磨机操作中获得的条带,得到厚度为0.63至0.89mm的光滑表面材料。接下来,将热压机的顶部和底部压板设定为约163至

177°F。然后制成具有以下层的压出叠层：铝板、照相永久板、聚酯薄膜、本发明的聚乙烯片材、聚酯薄膜、模板切口、照相永久板和铝板。然后将压出叠层放入热压机中。施加约3450巴的压力持续约2至4分钟，或者直到自动压力调节之间的时间间隔减小。取出叠层并将其放入冷压机中1至2分钟。压制之后，将该叠层转化成压制的样品，将该压制的样品从冷压机中取出并贴上标签，然后在黑暗处保存在铝箔或白色包装中。

[0053] 然后将压制的样品放在名为OPTIMETRIX™的光保护测量装置中。测量LPF的具体实施方式在标题为“Methods for Determining Photo Protective Materials (用于测定光保护材料的方法)”的公开专利申请W02013/163421和标题为“Devices for Determining Photo Protective Materials (用于测定光保护材料的装置)”的公开专利申请W02013/162947中进一步描述，上述专利申请以引用方式并入本文。使用OPTIMETRIX™同时暴露和分析对光氧化敏感的实体，核黄素，并确定LPF值。对于氙弧灯而言，OPTIMETRIX™能够在大约4厘米处向含有15ppm核黄素(以pH 7.4缓冲)的光敏实体(通常为溶液形式)递送0.765瓦特/cm²的恒定辐照度。曝光时长为40分钟。典型的曝光(无过滤器)在样品位置处接近200,000至250,000勒克司。核黄素溶液单元具有为15毫升的体积、50厘米的路径长度和1.9厘米的直径(在没有波长滤波器存在的情况下，该单元表面大约为60至70流明)。该单元装有冷却元件，用于保持恒定的温度。对于所进行的实验，温度设定为4°C。在曝光期间连续搅拌该单元的内容物，并使其暴露于大气中。假定溶液是氧饱和的。核黄素溶液在pH 6.7的缓冲溶液中的浓度为15ppm，使用之前在4°C下将其储存在铝箔衬里的容器中。本文所述的创新装置同时暴露和测量核黄素溶液。测量技术包括使用UV/Vis光谱仪观察核黄素的吸光度。

[0054] 该创新技术在一分钟的时间间隔内监测445nm处的吸光度。收集数据，并且利用一级动力学假设，根据在暴露40分钟期间445nm处的吸光度衰减的斜率计算速率常数(min⁻¹)。通过以下方法将该斜率转换为“光保护因子”(下文称为LPF)：用该斜率值的倒数乘以0.693，并用该乘积除以60，将LPF的单位转换为小时。所述的优选组合物的LPF值为63。利用该方法产生附图中描述的LDPE基质。另一个实例是，将139.7g DuPont 20(低密度聚乙烯树脂(LDPE)；密度为0.92g/cm³；MFR(190°C/2.16kg)=1.9g/10min)与49.5g 50%CaCO₃浓缩物和11.0g 50%TiO₂浓缩物混合。按照材料的重量计，该混合物产生13重量%的CaCO₃和3.0重量%的TiO₂，优选的CaCO₃/TiO₂比率为4.5。由优选比率4.5产生的LPF值为76。使用常规方法获得TAPPI不透明度测量值。

[0055] 比较例1不透明度测量

[0056] 图1示出了碳酸钙浓度增加(不添加二氧化钛)的LDPE片材的不透明度测量值，x轴被描述为“相对碳酸钙”。该术语被定义为碳酸钙填料的重量百分比乘以LDPE片材的总厚度。因此，指标TAPPI不透明度由特定路径长度内的材料的量(即，厚度和碳酸钙的重量百分比)确定。需要大量的CaCO₃才能影响特定LDPE基质的不透明度。例如，为了使不透明度值接近80%，要求样品在大约31密耳的样品中含有25重量%的CaCO₃(相对CaCO₃为774)。

[0057] 比较例2不透明度测量

[0058] 样品的不透明度通常包括测量来自放置在两个不同表面上的样品的光反射。该表面是标准化的白色和黑色瓷砖。来自每个表面的反射光的比率(黑反射与白反射之比，有时称为对比率)就被称为“不透明度”或“半透明度”。术语“半透明”是必需的，因为100%的不透明度意味着样品不具有半透明性。该实施例涉及表现出一定水平的半透明性的塑料制

品。根据TAPPI测试方法T425测量的不透明度指标(更具体地讲,为TAPPI不透明度)用作理解样品厚度与半透明塑料样品内光保护材料的浓度之间的关系的响应。因此,TAPPI不透明度的关系是半透明样品厚度乘以碳酸钙或二氧化钛的重量百分比的函数。

[0059] 例如,仅含有TiO₂的半透明样品以相似但不完全相同的厚度制备,并且以不同重量水平的TiO₂制备。记录这些样品的不透明度值。

[0060] 图2示出二氧化钛浓度增加(不添加碳酸钙)的LPDE片材的不透明度测量值。每种片材仅需要0.1至1重量%的二氧化钛,二氧化钛就能显著增加LDPE片材的TAPPI不透明度。相比之下(图1),每种片材需要2至4重量%的碳酸钙,才能观察到TAPPI不透明度的显著增加,表明二氧化钛增强LDPE片材的效率比碳酸钙高近十倍。因此,不透明度更容易受二氧化钛而非碳酸钙的存在的影响。请参见图7。当与二氧化钛混合时,碳酸钙在增加不透明度方面的作用较小。

[0061] 比较例3不透明度测量

[0062] 图3和图7示出了碳酸钙和二氧化钛浓度量增加的LPDE片材的不透明度测量值。图3示出了LPDE片材的厚度恒定时该片材的不透明度随着二氧化钛浓度的增加而增加,这与库贝卡-芒克理论提出的折射率差异一致。图3示出了如库贝卡-芒克理论所提出的,没有优选的碳酸钙:二氧化钛共混物能够产生指示增强的不透明性能的尖锐轮廓分离部。图4是图3的三维表示(通常称为等值线图或3D线框图),其进一步示出了随着二氧化钛材料量的增加而导致不透明度急速增加,但是共混的钛和碳酸钙不会导致不透明性能增强。

[0063] 实例1LPF测量

[0064] 当材料包含二氧化钛和碳酸钙的混合物时,观察到了意想不到的惊人LPF值。如在图5、图6、图8和图9中所观察到的,对具有二氧化钛和碳酸钙的不同混合物的LDPE基质进行了测试,结果表明每个片材的LPF值比它们各自的TAPPI不透明度高得多(比较图7至图10)。

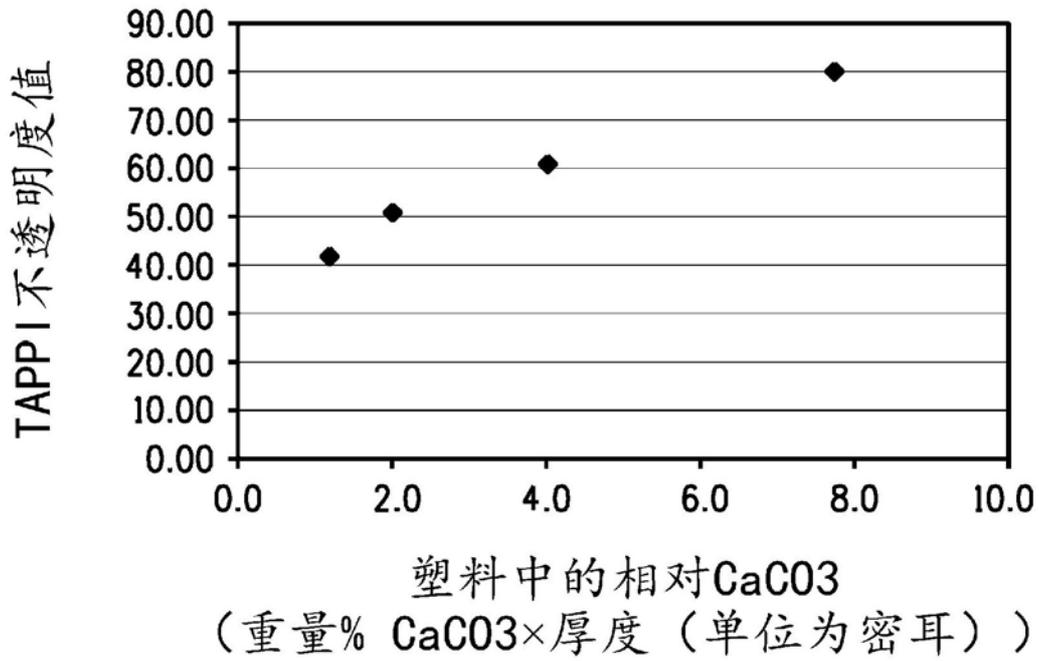


图 1

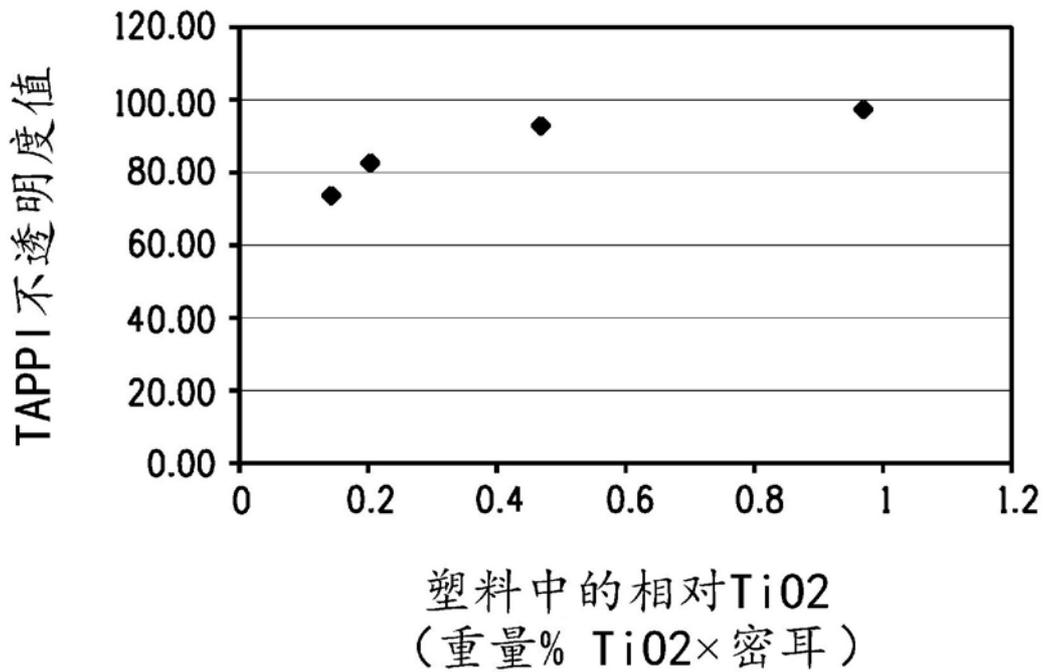


图 2

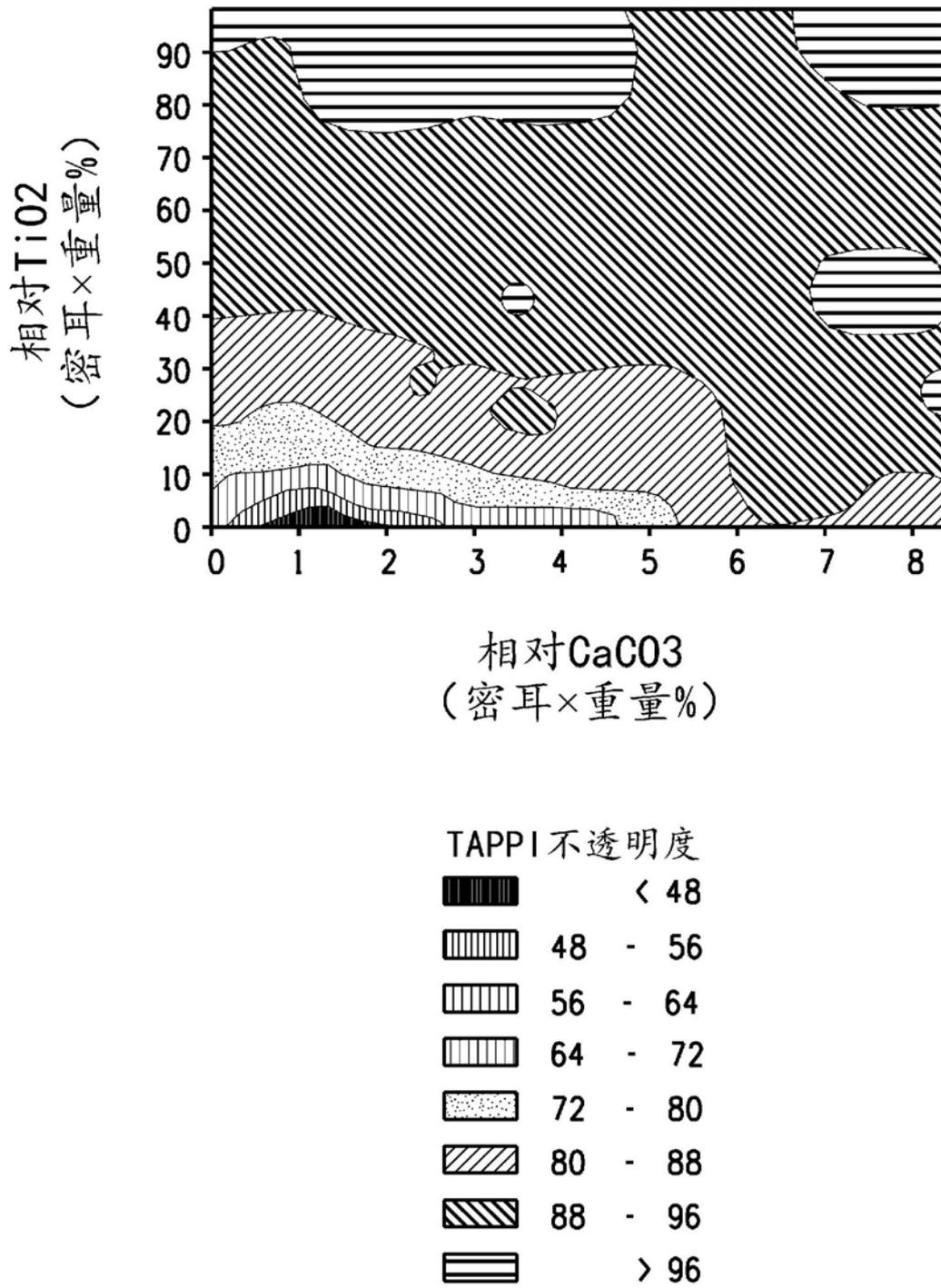


图 3

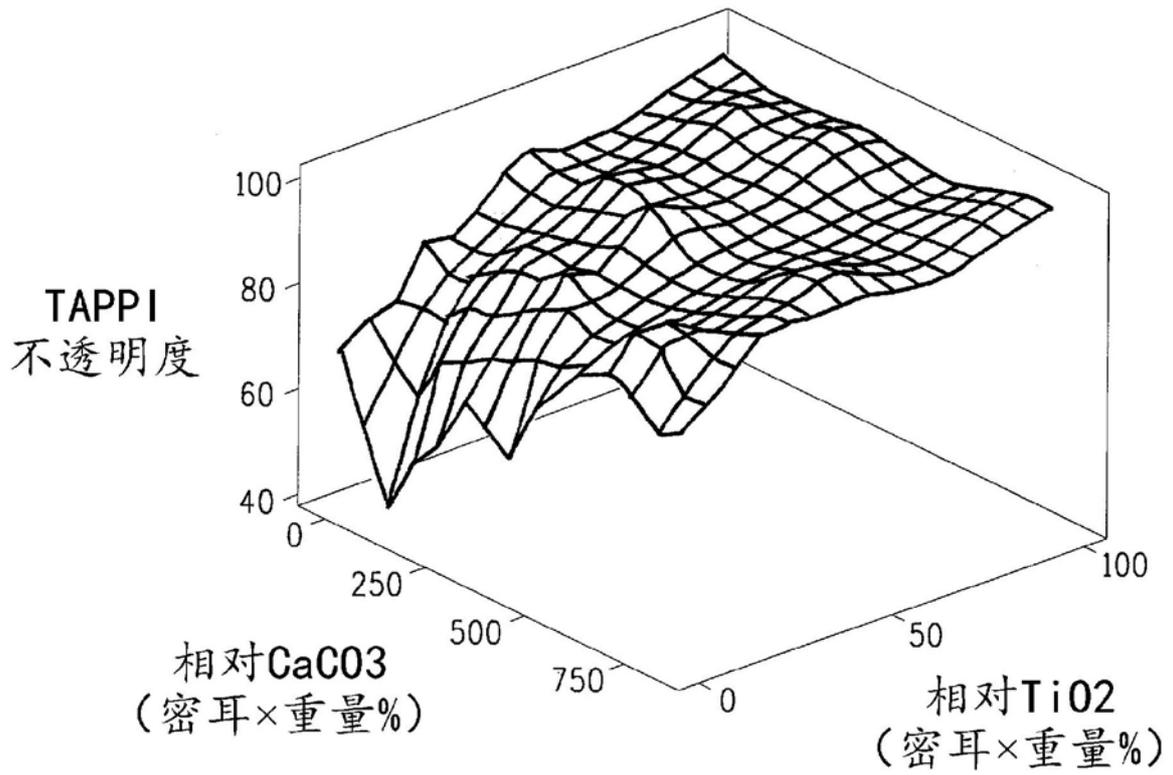


图 4

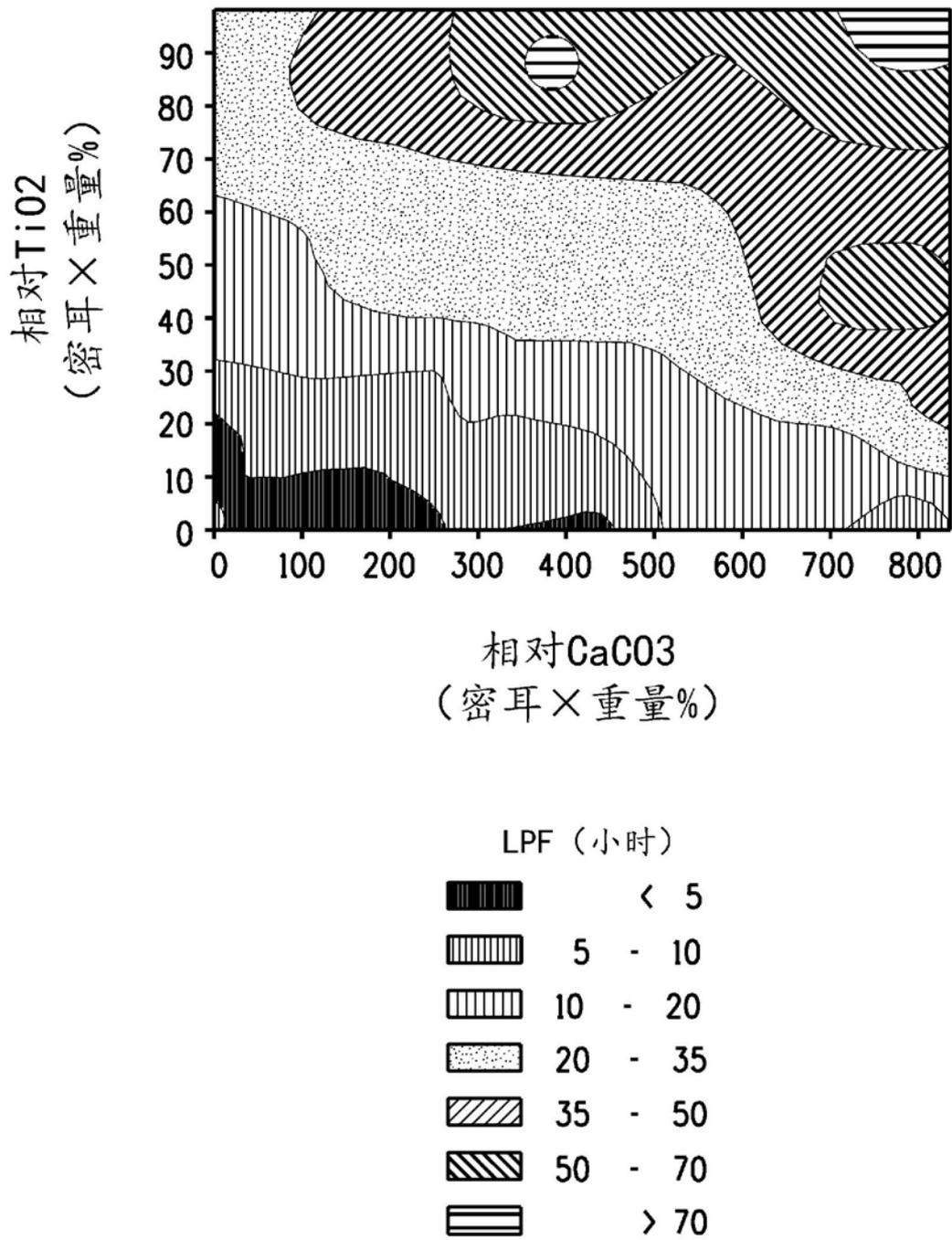


图 5

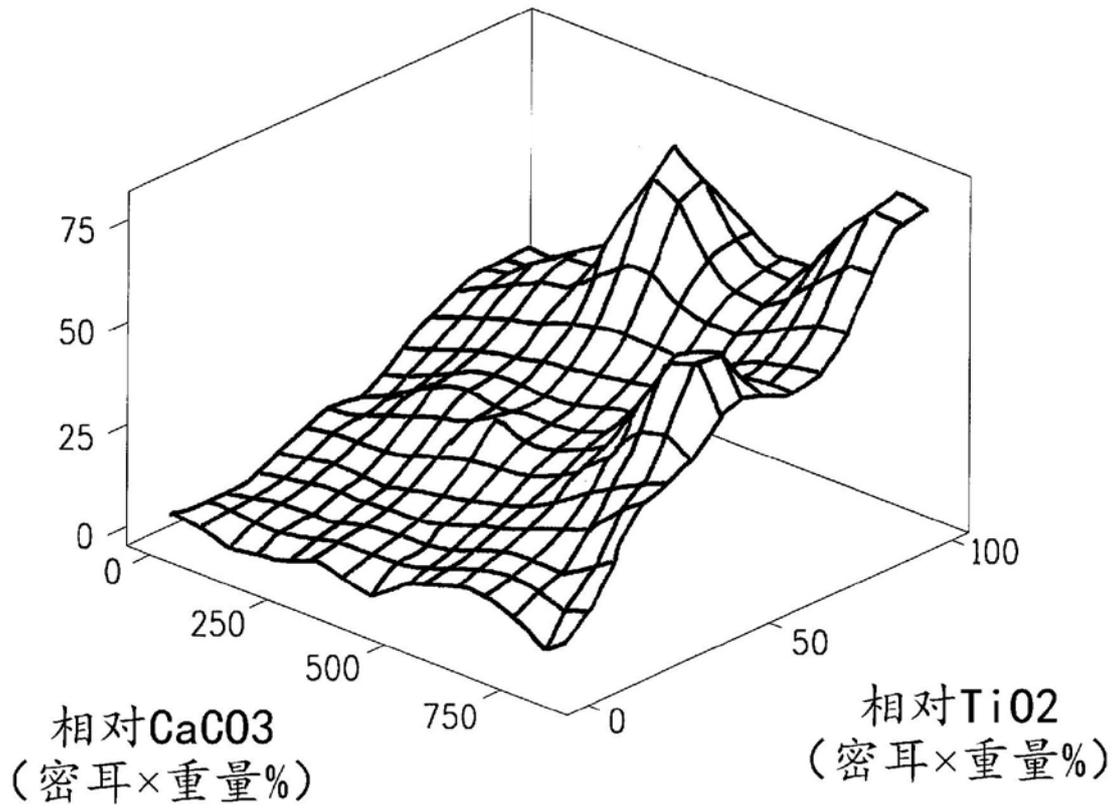


图 6

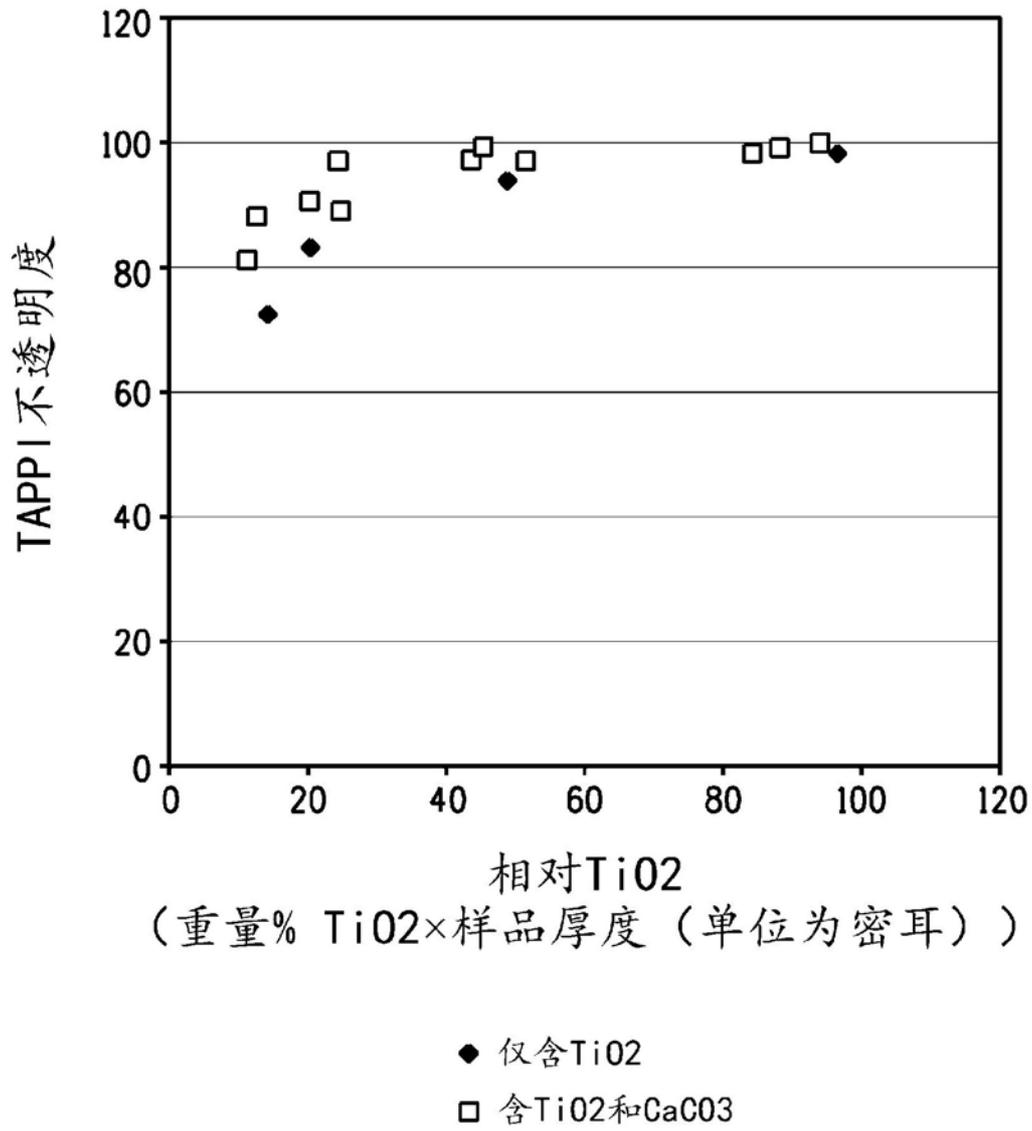


图 7

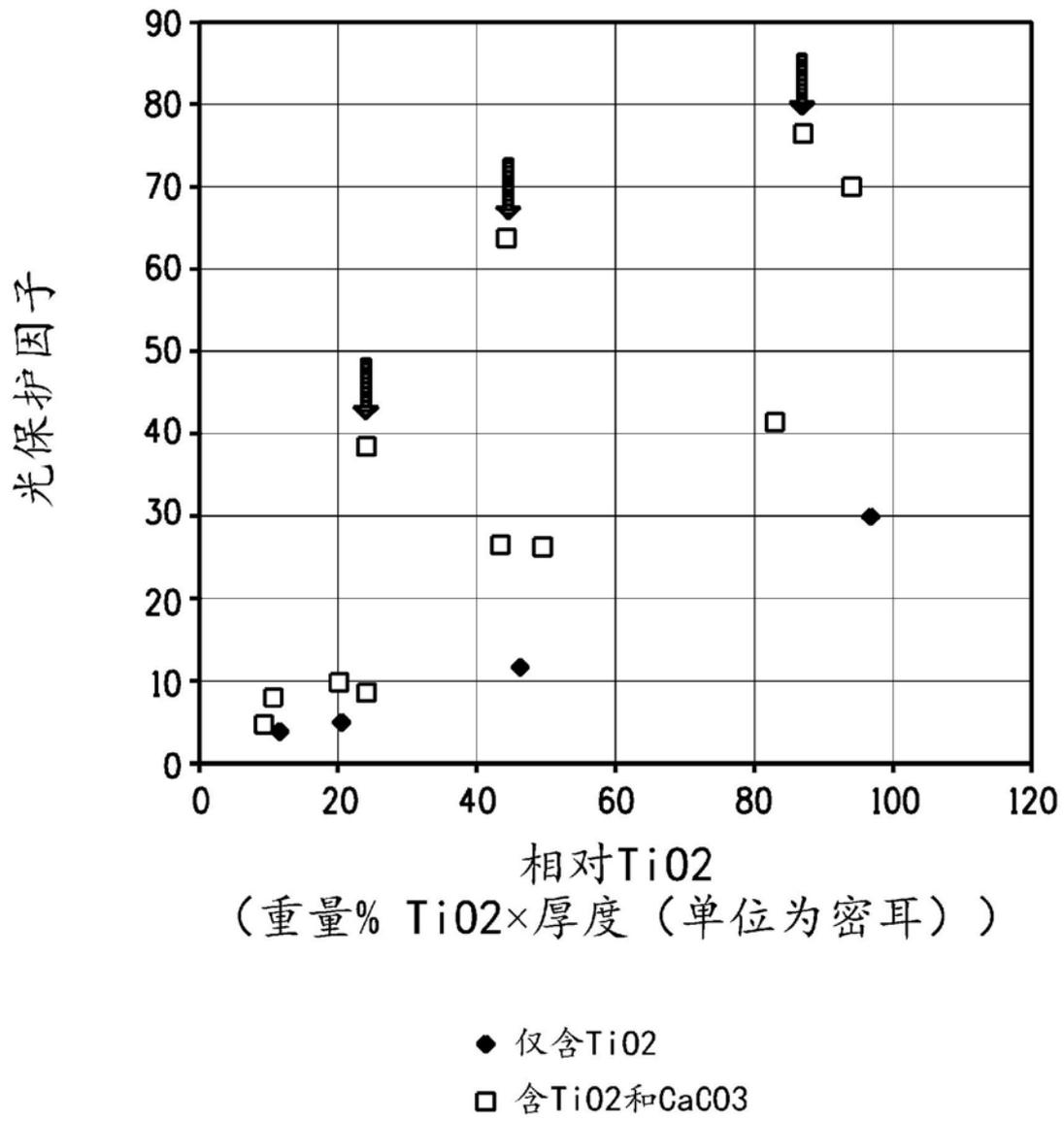


图 8

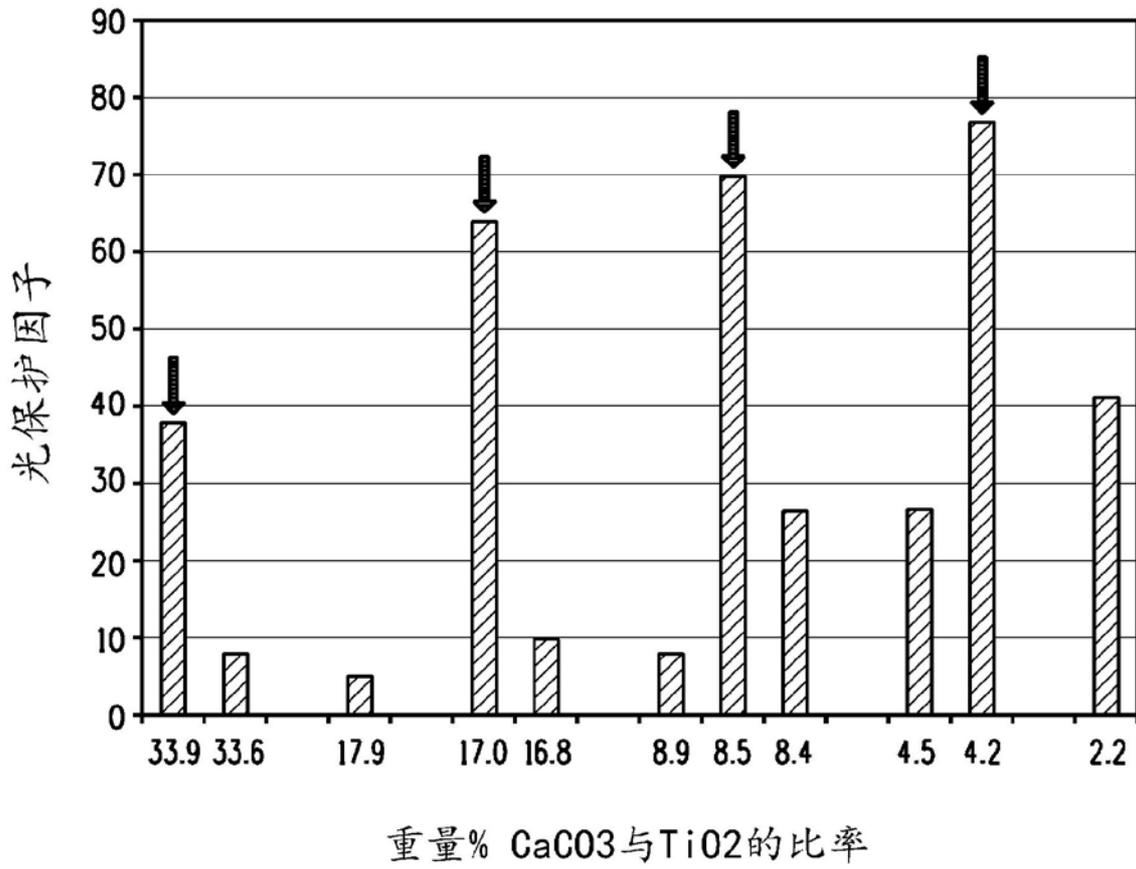


图 9

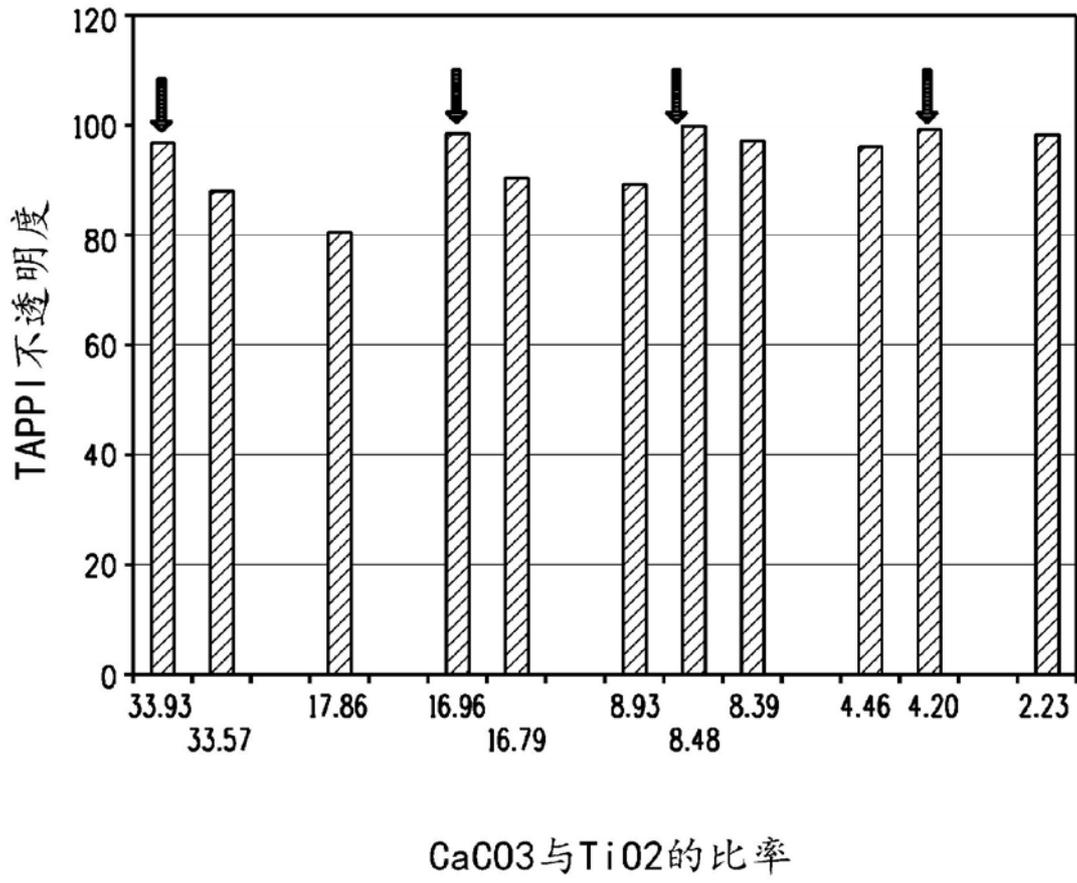


图 10