



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101883820 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 10

(21) 申请号 200880118945. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 12. 01

C08L 23/08 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/005239 2007. 12. 03 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/085098 2008. 12. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02009/073591 EN 2009. 06. 11

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 D·L·维西奥利 K·P·麦卡利斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

具有定制的透氧度的组合物和结构

(57) 摘要

本发明公开了包含乙烯共聚物和含钾组分的组合物,所述乙烯共聚物具有乙烯与乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸及其离聚物、甲基丙烯酸及离聚物的共聚单元,所述含钾组分包含钾中和的离聚物和任选地有机酸或它们的盐和/或多元醇。还公开了包含或由所述组合物制备的制品、所述制品包括膜、片材和成型制品。

1. 包含或由含乙烯聚合物和含钾组合物制备的组合物,其中

所述含乙烯聚合物包含至少一种乙烯共聚物、至少一种酸性共聚物、至少一种衍生自所述酸性共聚物的离聚物、或它们中的两种或更多种的组合;所述乙烯共聚物包含衍生自乙烯和单体的共聚单元或重复单元,所述单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、以及它们中的两种或更多种的组合;所述酸性共聚物包含衍生自乙烯和甲基丙烯酸、甲基丙烯酸、或它们的组合的共聚单元或重复单元;并且所述离聚物被除钾以外的阳离子中和;并且

所述含钾组合物包含极性共聚物和任选地极性化合物、多元醇、或它们的组合;所述极性共聚物包括乙烯酸性共聚物、乙烯酸性共聚物的离聚物、或它们的组合;所述乙烯酸性共聚物包含衍生自乙烯、至少一种 C_{3-8} α , β -烯键式不饱和羧酸、和任选地共聚单体的共聚单元或重复单元;所述共聚单体包括丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、或它们的组合;所述烷基具有 1 至 8 个碳原子;衍生自所述不饱和羧酸的单元按所述乙烯酸性共聚物的重量计为约 3 至约 35 重量%;所述极性化合物选自脂族有机羧酸、所述酸的盐、或它们的组合;所述酸具有少于 36 的碳原子;所述极性共聚物或当存在时的所述极性化合物或所述乙烯酸性共聚物和极性共聚物二者中大于 80% 的羧酸部分被钾阳离子、或钾与一种或多种碱金属、过渡金属、以及碱土金属阳离子的组合中和,其中钾占所述阳离子的大多数;并且所述多元醇具有至少三个羟基部分。

2. 权利要求 1 的组合物,所述组合物基本上由所述含乙烯聚合物和所述乙烯酸性共聚物组成,其中所述乙烯酸性共聚物组分的总合并羧酸部分的 80% 以上被钾阳离子或者钾与一种或多种碱金属、过渡金属、或碱土金属阳离子的组合中和,其中钾占所述阳离子的大多数。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述含乙烯聚合物为乙烯乙酸乙烯酯共聚物或乙烯丙烯酸烷基酯共聚物。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物,其中所述含乙烯聚合物为乙烯丙烯酸甲酯共聚物。

5. 权利要求 1 的组合物,所述组合物基本上由所述含乙烯聚合物、所述乙烯酸性共聚物、以及所述多元醇组成,其中所述乙烯酸性共聚物组分的总合并羧酸部分的 80% 以上被钾阳离子或者钾与一种或多种碱金属、过渡金属、或碱土金属阳离子的组合中和,其中钾占所述阳离子的大多数。

6. 权利要求 1 或 5 的组合物,其中所述含乙烯聚合物为乙烯乙酸乙烯酯共聚物或乙烯丙烯酸烷基酯共聚物。

7. 权利要求 1 或 5 的组合物,其中所述含乙烯聚合物为乙烯丙烯酸甲酯共聚物。

8. 权利要求 5 的组合物,其中所述含乙烯聚合物为乙烯丙烯酸离聚物或乙烯甲基丙烯酸离聚物;其中所述离聚物还被除钾以外的阳离子中和。

9. 包含或由组合物制备的制品,其中所述制品包括膜或片材、成型或模制的制品、或它们的组合;所述膜或片材包括单层结构或多层结构;

并且所述组合物为如在权利要求 1、2、3、4、5、6、7、或 8 中所表征的。

10. 权利要求 9 的制品,所述制品包括整体结构或单层结构。

11. 权利要求 9 的制品,所述制品包括多层结构,并且所述结构中的至少一层包含或由组合物制备。

12. 包含或由单层膜或片材或多层膜或片材或组合物制备的包装,其中所述单层膜或片材为如在权利要求10中所述,所述多层膜或片材为如在权利要求11中所述,并且所述组合物为如在权利要求1、2、3、4、5、6、7、或8中所表征的。

13. 权利要求11的包装,所述包装还包括易腐食品。

14. 权利要求12或13的包装,所述包装包括具有一个或多个控制部分的容器,其中所述容器被空气包围;氧气、二氧化碳、或水蒸汽仅通过所述部分进入或离开所述包装;并且所述容器包含主动呼吸的生物材料。

15. 权利要求14的包装,其中所述生物材料为食品或花卉,并且所述食品优选地为农产品。

具有定制的透氧度的组合物和结构

[0001] 本发明涉及气体和水分可渗透的组合物以及它们的使用。该组合物可用于包装，尤其是新鲜农产品的包装。

[0002] 发明背景

[0003] 传统的易腐包装食品通常需要氧气无法渗透的高屏障以延长储存寿命。易腐食品暴露于微生物如细菌、霉菌等时会被污染。污染可导致加速腐坏、毒素生成以及其他有害的影响。将此类易腐物品包装在不透气材料如箔、涂覆的纸板和氧气阻隔膜中可提供对微生物污染的屏障。然而，可呼吸包装食品如新鲜农产品或可在厌氧条件下变质的包装食品如海产品的快速市场增长引起了对具有高氧气和 / 或水蒸汽渗透性的材料的关注。

[0004] 透氧膜是所期望的，因为它们防止厌氧生物如产生肉毒中毒病原体烈性毒素的肉毒杆菌的生长，防止其污染食物，同时保留食物中的水分。该膜还允许氧气进入新鲜肉类包装，这可改善其外观，同时保留水分。

[0005] 包装易腐食品还需要控制食品中的水分含量。对于新收割的农产品，为了获得最佳存储寿命，还期望控制水蒸汽和氧气的渗透度。新收割的水果和蔬菜以及其他呼吸的生物材料会消耗氧气 (O_2) 并产生二氧化碳 (CO_2)，该比率取决于温度以及它们的发育状态。它们的贮存稳定性取决于周围大气中 O_2 和 CO_2 的相对和绝对浓度以及温度。例如， CO_2 可与包装中凝结的水分反应生成碳酸，它会加速农产品的降解，从而影响农产品的质量。

[0006] 因此，期望将呼吸的材料储存在其 O_2 、 CO_2 和水蒸汽渗透性与 (i) 包装外的大气和 / 或 (ii) 材料消耗 O_2 并生成 CO_2 和水的速率相关的容器中，从而使容器内气氛中的 O_2 、 CO_2 和水分浓度等于最适于储存材料的值。

[0007] 包装气氛取决于储存的材料。例如，有些材料如西兰花最好储存在包含 1-2% 的 O_2 和 5-10% 的 CO_2 的气氛中。对于其他材料而言，包含 1-2% 的 O_2 和 12-30% 的 CO_2 (如约 15% 的 CO_2) 的气氛是优选的。10 至 30% 的 CO_2 浓度可减慢一些水果的呼吸速率并降低某些致腐生物体的活性；例如，20% 的 CO_2 浓度可延迟树莓的灰霉腐烂，延长储存寿命。对于需要高 CO_2 含量的包装农产品而言，期望具有较高的水蒸汽渗透度以避免可导致碳酸生成的水分积聚。

[0008] 改善食物包装的尝试包括可控气氛包装和气调包装。可参见例如美国专利 4734324、4830863、4842875、4879078、4910032、4923703、5045331 和 5160768，以及 EP 专利申请 0351115 和 0351116，其中包装依赖多种方法将某种成分的气氛包含在由低气体渗透性材料制成的包装中。然而，新鲜食品呼吸时会消耗和释放气体，而且这些包装形式中的气氛不易根据呼吸作用所致的成分变化而进行调整。

[0009] 因此，期望开发允许包装内部与外部之间进行选择性地气体交换的包装形式。包装材料理想的氧气传输速率 (OTR) 和水蒸汽传输速率 (WVTR) 各不相同，这取决于农产品的呼吸率、贮藏温度以及农产品的生理状态。然而，对于许多种类的农产品，具有约 $8000\text{cc}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 的 OTR 和约 $1500\text{g}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 的 WVTR 的膜可提供很好的性能组合。

[0010] 可商购获得的树脂具有大范围的气体渗透率。例如，水蒸汽渗透值 (WVPV) 可从常规烯烃共聚物如聚乙烯的小于 $60\text{g-25}\mu\text{m}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 变化到高渗透性聚醚酰胺和聚酯酰

胺的 40,000g-25 $\mu\text{m}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 。

[0011] 通过用常规树脂层共挤出透气材料的方法来定制膜的 WVTR 是有问题的,因为共挤出膜的 WVTR 为各组分的加权平均数,即使用非常薄的低 WVPV 材料层共挤出也会大大降低共挤出结构的 WVTR。通过共混来提高 WVTR 也是有问题的,因为聚醚酰胺或聚酯酰胺与中等 WVPV 乙烯共聚物的相容性有限,而且难以产生具有良好的机械和光学性能以及包装应用所需的良好热密封性的共混物。参见例如 US2003/0198715、US2005/0199524、US2007/0020415、US2007/0020466 和 US2007/0078223。

[0012] 发明概述

[0013] 提供了可用于制备包装材料和包装的组合物以包装食品如新鲜农产品和其他不再生长但仍在呼吸和变质的此类生物材料,保持食品或易变质的生物材料的颜色、质量和/或储存寿命,延长其储存时间。

[0014] 该组合物包含含乙烯聚合物和含钾组合物,或基本上由其组成、由其组成或由其制备,其中:

[0015] 含乙烯聚合物包含至少一种乙烯共聚物、至少一种酸性共聚物、至少一种酸性共聚物的离聚物,或它们中的两种或更多种的组合;乙烯共聚物包含共聚或重复单元,其衍生自乙烯和单体,所述单体选自:乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯以及它们中的两种或更多种的组合;酸性共聚物包含共聚或重复单元,其衍生自乙烯和甲基丙烯酸、甲基丙烯酸、或它们的组合;并且离聚物被除钾以外的阳离子中和;并且

[0016] 含钾组合物包含极性共聚物和任选地极性化合物、多元醇、或它们的组合;极性共聚物包括乙烯酸性共聚物、乙烯酸性共聚物的离聚物、或它们的组合;乙烯酸性共聚物包含共聚或重复单元,其衍生自乙烯、至少一个 $\text{C}_{3-8}\alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸、和任选地共聚单体;所述共聚单体包括丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、或它们的组合;烷基具有 1 至 8 个碳原子;衍生自不饱和羧酸的单元按乙烯酸性共聚物的重量计为约 3 至约 35 重量%;极性化合物选自脂族有机羧酸、酸的盐、或它们的组合;该酸的碳原子数小于 36;极性共聚物或当存在时的极性化合物或乙烯酸性共聚物和极性共聚物二者中大于 80% 的羧酸部分被钾离子或钾与一种或多种碱金属、过渡金属以及碱土金属阳离子(其中钾占所述阳离子的大多数)中和;并且多元醇具有至少三个羟基部分。

[0017] 制品包含组合物,或基本上由其组成、由其组成、或由其制备。制品包括膜或成型的或模制的制品。膜包括整体结构或单层结构或多层结构,其中膜也可包括片材。多层结构包含至少一个由组合物获得的层,或基本上由其组成、由其组成、或由其制备。成型制品也可包括膜或由膜制备。

[0018] 包装包含组合物并包括可装有易腐食品的包装。

[0019] 发明详述

[0020] 术语“(甲基)丙烯酸类”是具有丙烯酸官能团、甲基丙烯酸官能团或两类化合物的混合物的化合物的简称,一般表示使用了或可使用两类化合物中的任何一种或二者。例如,“(甲基)丙烯酸烷基酯”是指丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、或它们的混合物。

[0021] 术语“基本上由...组成”将权利要求的范围限制为具体材料或步骤以及对受权利要求书保护的发明的基本和新型特性没有实质性影响的内容。

[0022] 熔体流动速率或熔融指数 (MI) 按照 ASTM D-1238 在 190°C 下用 2.16kg 质量测量,

并以 g/10min 为单位记录。

[0023] OTR 为氧气通过大致平面的结构如膜的最小直径（厚度）的传输或扩散速率。WVTR 为水蒸汽传输速率。OTR 在一个大气压下测量并可用 $\text{cc}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 表示；WVTR 值用 $\text{g}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 表示。传输速率一般与结构的厚度成反比（对于给定的膜材料而言，结构越厚，传输速率就越低）。OTR 数据可归一化为 $25\ \mu\text{m}$ 厚度的氧气渗透值 (OPV) ($\text{cc-}25\ \mu\text{m}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$)。相似地，WVTR 可归一化为 $25\ \mu\text{m}$ 厚度的水蒸汽渗透值 (WVPV) ($\text{g-}25\ \mu\text{m}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$)。如果关注包装产品的储存寿命，通过包装材料的传输速率就是应该考虑的相关因素。当比较多种组合物的渗透效率时，归一化的值最有意义。也就是说，如果期望在不改变包装材料厚度的情况下提高包装的传输速率，则使用具有较高渗透值的材料。

[0024] 公开的共混聚合物组合物为固体组合物，并可用于提供具有定制的氧气和水分渗透性能、良好的可成形性和结构强度的组合的结构，并可用于容纳食品等需要可透气包装结构的产品。可包装的易腐物品包括肉、鱼、家禽、香肠、奶酪或新鲜农产品包括蔬菜和 / 或水果以及其他易腐物品如切花。

[0025] 以前的许多可渗透薄膜都是具有微孔的；也就是说，它们由于存在蒸汽可通过的微孔，因此是可渗透的。可用本文所公开的组合物形成整体膜来用作可选择性渗透的屏障。与微孔膜相比，整体膜具有较高的水进入压，并且是防水和防液体的，并且可提供对液态水的良好阻挡层，同时在适当的条件下还能够使水蒸汽透过。整体膜还可用作气味屏障，并可具有优于微孔膜的撕裂强度。

[0026] 共混组合物提供包装新鲜食品所需的定制的渗透性、热密封强度和透明度的平衡组合。

[0027] 乙烯共聚物包括具有乙烯和共聚单体的共聚单元的共聚物，其中共聚单体选自乙酸乙烯酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯、以及它们中的两种或更多种的组合，其中聚合物包含至少 2 重量%的共聚单体的共聚单元。

[0028] 乙烯乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 中的共聚乙酸乙烯酯单元的百分比变化范围可为共聚物总重量的约 2 重量%至约 40 重量%或甚至更高，约 2 至约 40 重量%，或 10 至 40 重量%。EVA 可具有约 0.1 至约 40 或约 0.3 至约 30g/10min 的 MI。EVA 可通过本领域熟知的方法改变，包括通过与不饱和羧酸或其衍生物如马来酸酐或马来酸接枝发生化学反应。可使用两种或更多种不同 EVA 的混合物。

[0029] 取决于共聚单体含量和分子量，EVA 共聚物的 WVPV 范围为约 40 至约 250g- $25\ \mu\text{m}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 。

[0030] 合适的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物可商品名 Elvax®购自 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware (DuPont)。

[0031] 作为共聚单元结合到乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物中的 (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚单体的量按共聚物的重量计变化范围可为几个重量%或约 0.1 或 2 至约 45 重量%或甚至更高，约 5 至约 45%，10 至 35%，或 10 至 28%。也可使用乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物，只要 (甲基) 丙烯酸酯共聚单元的含量按存在的共聚物的总重量计在上述范围内。

[0032] (甲基) 丙烯酸烷基酯中的烷基包括甲基、乙基、正丁基、或它们中的两种或更多种的组合。

[0033] 乙烯共聚物可通过本领域技术人员已知的任何方法制备,包括涉及使用管式反应器或高压釜的方法,并可为连续或间歇方法。例如,在美国专利 5028674 所公开的一个这样的方法中,将乙烯、丙烯酸烷基酯和任选的溶剂如甲醇连同引发剂连续送入反应器中,如美国专利 2897183 所公开的那种类型的反应器。由于制备乙烯共聚物的方法是本领域技术人员所熟知的,因此为了简洁起见省略其描述。用高压釜方法制备的乙烯(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物可商购获得,例如从 Exxon/Mobil Corp 和 / 或从 Elf AtoChem NorthAmerica, Inc. 商购获得。用管式反应器方法获得的乙烯(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物可在高压和高温下制备。在管式反应器中,通过有意地沿着管式反应器内的反应物流动通道引入单体可减轻或部分地补偿乙烯和丙烯酸烷基酯共聚单体各自相异的反应动力学的固有影响。此类共聚物可以商品名 Elvaloy®AC 从 DuPont 商购获得。

[0034] 乙烯共聚物的 MI 可取决于从共混物寻求的性质平衡,目标是提供具体包装结构所需的氧气渗透性和结构性能的所需组合。

[0035] 乙烯共聚物可为具有多种熔融指数或具有不同烷基的共聚物如乙烯(甲基)丙烯酸烷基酯的混合物。

[0036] 乙烯(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的 WVPV 范围可为约 68 至约 600g-25 $\mu\text{m}/\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 。

[0037] 酸性共聚物为乙烯和 $\text{C}_3\text{-C}_8$, - 烯键式不饱和羧酸的共聚物。丙烯酸和甲基丙烯酸是优选的共聚单体。例如,酸性共聚物还可包括包含可破坏共聚物结晶度的其他单体的那些酸性共聚物。

[0038] 此类酸性共聚物的实例可描述为 E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为 α , β - 烯键式不饱和羧酸,并且 Y 为第三共聚单体。 α , β - 烯键式不饱和羧酸的含量为 3 至 35、4 至 25 或 5 至 20 重量%, Y 的含量可为 0 至 35、1 至 35 或 4 至 25 重量%,以上均是按酸性共聚物的重量计的。

[0039] 合适的第三共聚单体(Y)可为丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯,其中烷基具有 1 至 8 或 1 至 4 个碳原子。此外,共聚物可为具有一种以上的此类丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯共聚单体的较高次共聚物。

[0040] 具有高含量的 α , β - 烯键式不饱和羧酸的酸性共聚物可在连续反应器中通过使用美国专利 5028674 中所述的“共溶剂技术”或通过使用比制备具有较低酸含量的共聚物所用压力稍高的压力来制备。

[0041] 酸性共聚物包括但不限于乙烯(甲基)丙烯酸二聚物、乙烯(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸正丁酯三元共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸/异丁基(甲基)丙烯酸酯三元共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸/甲基(甲基)丙烯酸酯三元共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸/乙基(甲基)丙烯酸酯三元共聚物或它们中的两种或更多种的组合。

[0042] 至少部分地被中和成相应的盐的酸性共聚物为离聚物。合适的离聚物用上文所述的酸性共聚物通过本领域已知的离聚物制备方法,如美国专利 3262272 中所述的方法来制备。可用上文所述的乙烯酸性共聚物通过中和作用获得离聚物,例如,中和作用一般在存在中和剂(如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)的情况下通过熔融挤出来完成。离聚物包括部分中和的乙烯酸性共聚物,尤其是乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物。可将离聚物中和至不会形成没有有用的物理特性的难以控制的(即不可熔融加工的)聚合物的任何水平。可用于制备该组分的阳离子包

括锂、钠、锌、钙或镁或这些阳离子中的两种或更多种的组合。离聚物可以商品名 Surllyn® 从 DuPont 商购获得。

[0043] 不含钾的离聚物的 WVPV 范围可为约 20 至约 70 g-25 $\mu\text{m}^2\text{-atm-24h}$ 。

[0044] 含钾组合物包括钾中和的离聚物组合物。

[0045] 钾中和的离聚物组合物的第一组分为乙烯酸性共聚物，其中共聚物的酸部分至少部分地被钾中和。该组分中使用的酸性共聚物包括上文所公开的酸性共聚物。

[0046] 用于中和酸性共聚物的钾化合物可包括钾化合物、任选的少量（如小于 5 或 1 或 0.1 或 0.01%）其他阳离子，如其他碱金属（例如锂或钠）离子、过渡金属离子或碱土金属离子以及此类阳离子的混合物或组合。钾化合物包括钾和其他碱金属离子的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、碳酸盐、碳酸氢盐、氧化物、氢氧化物或醇盐，以及碱土金属和过渡金属离子的甲酸盐、乙酸盐、硝酸盐、氧化物、氢氧化物或醇盐。值得注意的是氢氧化钾、乙酸钾、碳酸钾、或它们中的两种或更多种的组合。

[0047] 酸性共聚物的酸部分可被钾阳离子或钾与一种或多种碱金属、过渡金属或碱土金属阳离子如锂、钠、镁、钙或锌的组合（其中钾占所述阳离子的大多数）标称中和。中和程度可为至少 80%、90% 或 100%。

[0048] 在离聚物组合物中，可用两种或更多种不同酸性共聚物的混合物替代单一酸性共聚物。例如，总成分中具有 10 至 20 重量%的甲基丙烯酸和 0.5 至 5 重量%的丙烯酸甲酯的乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物和乙烯 / 丙烯酸甲酯共聚物的混合物，其中的组合酸部分被钾标称中和至至少 80%。

[0049] 有机酸、盐或它们的混合物可为单碱、二碱或多碱脂族有机羧酸或它们的盐，尤其是具有少于 36 个碳原子的那些。所述酸可为饱和或不饱和的，并可包括多个不饱和位点。所述酸可任选地用 1 至 3 个独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、OH 和 OR^1 的取代基取代，其中每个 R^1 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷氧基烷基或 COR^2 ；并且每个 R^2 独立地为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基。有机酸的实例包括 C_4 至小于 C_{36} （如 C_{34} 、 C_{4-26} 、 C_{6-22} 或 C_{12-22} ）的酸。

[0050] 如果使用酸的盐，则有机酸盐可为任何金属盐，如钾盐。也可用其他盐与钾盐相结合，只要组合物的氧气渗透性可保持在有效的水平。可使用的其他盐包括例如钠或锂盐。

[0051] 有机羧酸和盐可具有低挥发性，以便与一种或多种构成本发明组合物的第二组分的其他材料熔融共混或以其他方式混合，但挥发性不是限制性因素，可使用具有较低碳含量的有机酸。然而，优选的是，有机酸或盐为非挥发性的（酸或盐在熔融共混所用温度范围内不会挥发）和非迁移性的（在正常贮藏条件和环境温度下有机酸不会浓聚在乙烯酸性共聚物或组合物的表面上）。熔融共混的温度可在 150°C 至 250°C 的范围内。

[0052] 酸和 / 或它们的盐可有效地改变离子形态和 / 或降低极性共聚物（乙烯酸性共聚物和 / 或它们的离聚物）的结晶度。

[0053] 有机酸的实例包括但不限于己酸、辛酸、癸酸、棕榈酸、月桂酸、硬脂酸、异硬脂酸、二十二烷酸、芥酸、油酸和亚油酸以及它们的混合物。更优选的是天然源的有机脂肪酸，如棕榈酸、硬脂酸、油酸、二十二烷酸、或它们中的两种或更多种的组合。可使用饱和的有机酸，如硬脂酸和二十二烷酸，以便降低用组合物制成的结构的感官影响。此类结构可包括膜和其他包装材料。

[0054] 饱和的支链有机酸（如异硬脂酸或用至少一个 C_{1-8} 烷基取代的酸）包含 CH（次甲

基)部分和 CH_3 (甲基)部分。饱和的直链有机酸(如二十二烷酸)只包含一个 CH_3 部分,没有 CH 部分。饱和的支链有机酸可用于提供更高的氧气渗透性。羟基取代的有机酸包括用羟基($-\text{OH}$)部分取代的有机酸及其衍生物,其中羟基部分的 H 被上文定义的 R^1 部分取代。羟基取代的有机酸可用一个 OH 或一个 OR^1 取代。异硬脂酸和 12-羟基硬脂酸为分别用一个烷基和一个 OH 取代的有机酸的实例。可使用本文设想的任何有机酸的组合。

[0055] 可在将极性共聚物和任选的有机酸的共混物共同中和或只是混合在一起的步骤中形成含钾组合物的中和度。例如,在用中和阳离子源处理之前,极性共聚物和有机酸可为乙烯酸性共聚物、乙烯酸性共聚物离聚物、羧酸、羧酸盐或它们中的两种或更多种的组合的形式。具有低水平中和作用的离聚物还可使用此类处理进行中和。因此,组合物也包括中和的羧酸部分的总含量小于 80% 的极性共聚物和有机酸,前提条件是存在足量的中和剂如金属氧化物、金属氢氧化物或其他中和剂,以对存在的全部酸部分提供大于 80% 的标称中和。例如,可将作为阳离子源的阳离子化合物如氢氧化钾与具有小于 80 重量%的中和量的有机酸和乙烯酸离聚物共混,使得混合物转化成其中大于 80% 的有机酸的羧酸部分和乙烯酸性共聚物离聚物的羧酸基被中和成相应的羧酸盐的组合物。因此,存在的阳离子的总化学计量足以中和大于 80% 的组合的极性共聚物和有机酸物质中存在的羧基,形成其羧酸盐。相反,可通过在实现离子传送的合适的熔融混合工艺中与未中和的酸性共聚物或酸的混合物共混,将具有高水平中和作用的离聚物转化成具有较低水平中和作用的离聚物。混合方法、剪切条件和混合时间是本领域所熟知的,并在例如 US 6777472 中有所公开。

[0056] 酸性共聚物和有机酸的混合物的具体比率可使得有机酸或其盐或它们的混合物的总量按极性共聚物和有机酸的总合并重量计为约 3 至约 55%,或约 5 至约 25%,。

[0057] 含钾组合物中可包含具有至少三个羟基部分的多元醇如甘油,含量为约 0.1%,约 1%或约 1.5%,至多约 10%,约 5%或约 3%。

[0058] 常用的多元醇为甘油,因为其粘度低,并易于掺入聚合物组合物中。参见例如 JP H10-193495A、JP H11-077928、JP H08-134295、JP H10-060185 和 JP H10-060186。由于其挥发性,甘油会在加工过程中导致冒烟和/或形成沉积。

[0059] 除甘油以外的多元醇可具有低挥发性,如双甘油、己三醇、季戊四醇、聚甘油、山梨醇、或它们中的两种或更多种的组合。此类多元醇可具有至少 4 个羟基部分。双甘油可与至少 10% 的水混合,以制备粘度足够低的组合物,以便易于掺入离聚物中。

[0060] 双甘油(或二甘油)为甘油浓缩二聚体的俗名。缩合工艺可能会使双甘油具有较高含量的杂质,包括甘油。

[0061] 双甘油也可通过环氧氯丙烷与甘油的反应以及环氧开环反应来制备,其可提供较高纯度的产物。用此方法制备的双甘油可从 Solvay 商购获得,其作为一种混合物,主要成分为 α , α' -双甘油[4-氧杂-1,2,6,7-庚烷三醇](例如大于 80%)、 α , β -双甘油 $[\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ (例如约 10-15%)和 β , β' -双甘油 $[(\text{HOCH}_2)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_2\text{OH})_2]$ (例如小于 1%)。

[0062] 也可使用具有低含量甘油的双甘油,其与传统的通常包含至少 10% 的甘油的材料不同,例如具有低甘油含量(小于 7.5 或 3 重量%的甘油)的双甘油组合物,其可从 Solvay 商购获得。

[0063] 含钾组合物的实例包括钾离聚物,其由具有 14.9% 的甲基丙烯酸和 0.9% 的丙烯

酸甲酯的乙烯 / 甲基丙烯酸共聚物和乙烯 / 丙烯酸甲酯共聚物的混合物组成,其中合并的酸部分用钾标称中和至 84.8%,钾中加入 8 重量%的双甘油。

[0064] 可通过将钾离聚物、任选的有机酸或钾盐和 / 或任选的多元醇 (如双甘油) 共混,使它们在肉眼观察下均匀分散来制备含钾组合物。如上文所公开,可通过中和相应的乙烯酸性共聚物制备钾离聚物。

[0065] 也可将其他材料 (如添加剂或下文所述的其他聚合物) 混合分散到钾离聚物 - 含乙烯聚合物 - 任选的多元醇基质中。可通过用本领域已知的任何熔融混合方法混合组分材料获得共混物。例如,组分材料可用熔融混合机混合,如单螺杆或双螺杆挤出机、共混机、捏合机、班伯里密炼机、辊式搅拌器等,以获得透气组合物。作为另外一种选择,可在熔融混合机中混合组分材料的一部分,随后加入其余的组分材料,并进一步熔融混合。使用钾离聚物和多元醇时,可将其混合,随后与含乙烯聚合物干混,并通过例如挤塑、共挤出成型、挤出层压、挤压涂布、流延膜挤出、吹塑薄膜挤出等直接加工成成品。

[0066] 值得注意的方法包括将多元醇水溶液加入挤出机或其他混合设备中的钾离聚物中;然后除去水 (例如通过从挤出机的真空口蒸发),制备钾离聚物 - 多元醇混合物;将钾离聚物 - 多元醇混合物加工成小丸;以及任选地将钾离聚物 - 多元醇混合物小丸与含乙烯聚合物小丸干混,形成钾离聚物 - 多元醇混合物,并将混合物加工成成品。

[0067] 当组合物的组分在上述范围内时,机械特性 (如刚度) 可与所需氧气渗透性实现平衡,为多种农产品提供可保鲜的有效包装。例如,包装膜和容器需要不同水平的刚度。取决于其天然形式和结构,某些食品可更有效地包装在刚性或柔性容器或膜中,以确保其在运输和储存过程中免受损坏,但又保持适当的透氧度。相似地,出于美观考虑,需要具有不同光学特性的包装。

[0068] 组合物具有定制的氧气渗透性并可用于制备整体结构或多层结构。可将组合物转化成吹塑薄膜,例如但不限于按照吹塑薄膜制备领域熟知的步骤将含乙烯聚合物小丸与含钾组合物小丸的组合送入吹塑薄膜机器中,将它们熔融共混并通过环形模具挤压。可按照流延膜制备领域熟知的步骤通过熔融共混含乙烯聚合物和含钾组合物共混物,并通过缝模挤出制备流延膜。

[0069] 可用组合物形成多层结构。除了本文所公开的定制的氧气渗透性之外,公开的含乙烯聚合物或离聚物也可用作此类多层结构中的其他层。

[0070] 多层结构的氧气渗透性与厚度和每个层的渗透性有关,用以下公式表示:

[0071]

$$\frac{1}{OPV_{\text{包装}}} = \frac{x_1}{OPV_1} + \frac{x_2}{OPV_2} + \dots \quad (1)$$

[0072] 其中 $OPV_{\text{包装}}$ 为归一化为 1 密尔的包装的渗透性, OPV_1 为层 1 的渗透性, OPV_2 为层 1 的渗透性, x_1 为层 1 占结构厚度的分数, x_2 为层 2 占结构厚度的分数。

[0073] 通过使用配方 (1),可确定用于多个层的高渗透性和较低渗透性材料的组合,这些组合可满足应用所需的渗透性要求,同时还保持所需的强度和成形特性。

[0074] 可设想其他实施方案,如具有至少一个基本上由组合物 (下文中称为“可渗透的共混物组合物”) 组成的层和至少一个由另一种材料组成的其他层的多层结构。

[0075] 本发明的具体的实施方案提供了氧气可渗透的多层聚合结构,其包含:

- [0076] (i) 至少一个基本上由可渗透的共混组合物组成的聚合物层 ; 以及
- [0077] (ii) 至少一个包含乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物的其他聚合物层。
- [0078] 该实施方案可包含三个聚合物层, 其中两个外层都包含 (ii) 的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物, 内层基本上由 (i) 的可渗透共混组合物组成。
- [0079] 本发明的另一个具体的实施方案提供了氧气可渗透的多层聚合结构, 其包含 :
- [0080] (i) 至少一个基本上由可渗透的共混组合物组成的聚合物层 ; 以及
- [0081] (ii) 至少一个包含乙烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯的共聚物的其他聚合物层。
- [0082] 另一个具体的实施方案提供了氧气可渗透的多层聚合结构, 其包含 :
- [0083] (i) 至少一个基本上由可渗透的共混组合物组成的聚合物层 ; 以及
- [0084] (ii) 至少一个其他聚合物层, 其包含具有小于 0.91g/cc 的密度的茂金属聚乙烯 (mPE) ; 或具有小于 0.91g/cc 的密度的 mPE 和低密度聚乙烯的共混物。
- [0085] 该实施方案优选地具有三个聚合物层, 其中两个外层均包含 (ii) 的 mPE 或 mPE 共混物, 中间层基本上由 (i) 的可渗透共混组合物组成。
- [0086] 另一个实施方案提供了氧气可渗透的多层聚合结构, 其包含 :
- [0087] (i) 至少一个基本上由可渗透的共混组合物组成的聚合物层 ; 以及
- [0088] (ii) 至少一个聚合物层, 其包含具有乙烯、至少一种 C_3-C_8 α, β - 烯键式不饱和羧酸和任选的共聚单体的共聚单元的乙烯酸性共聚物或所述共聚物的离聚物, 所述共聚单体选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 其中烷基具有 1 至 8 个碳原子, 并且其中按所述乙烯酸性共聚物的重量计, 所述乙烯酸性共聚物中的不饱和羧酸的共聚单元的重量百分比为约 3 至约 35 重量%, 并且其中 0% 至 90% 的酸性基团被中和。
- [0089] 该实施方案优选地由三个聚合物层形成, 其中两个外层均包含 (ii) 的组合物, 而中间层基本上由 (i) 的可渗透共混组合物组成。
- [0090] 其他具体的实施方案包括具有至少三个不同层的膜或其它结构, 其中一个层基本上由可渗透的共混组合物构成。
- [0091] 因此, 本发明的具体的实施方案提供了氧气可渗透的多层聚合结构, 其包含 :
- [0092] (i) 至少一个基本上由可渗透的共混组合物组成的聚合物层 ; 以及
- [0093] (ii) 至少一个聚合物层, 其包含具有乙烯、至少一种 C_3-C_8 α, β - 烯键式不饱和羧酸和任选的共聚单体的共聚单元的乙烯酸性共聚物或所述共聚物的离聚物, 所述共聚单体选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 其中烷基具有 1 至 8 个碳原子, 并且其中按所述乙烯酸性共聚物的重量计, 所述乙烯酸性共聚物中的不饱和羧酸的共聚单元的重量百分比为约 3 至约 35 重量% ; 并且其中 0% 至约 90% 的酸被中和 ; 以及
- [0094] (ii) 至少一个其他聚合物层, 其包含具有小于 0.91g/cc 的密度的 mPE (茂金属制备的聚乙烯) ; 或具有小于 0.91g/cc 的密度的 mPE 和低密度聚乙烯的共混物。
- [0095] 本发明的另一个具体的实施方案提供了氧气可渗透的多层聚合结构, 其包含 :
- [0096] (i) 至少一个基本上由可渗透的共混组合物组成的聚合物层 ; 以及
- [0097] (ii) 至少一个聚合物层, 其包含具有乙烯、至少一种 C_3-C_8 α, β - 烯键式不饱和羧酸和任选的共聚单体的共聚单元的乙烯酸性共聚物或所述共聚物的离聚物, 所述共聚单体选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯, 其中烷基具有 1 至 8 个碳原子, 并且其中按所述乙烯酸性共聚物的重量计, 所述乙烯酸性共聚物中的不饱和羧酸的共聚单元的重量百分比为

约 3 至约 35 重量%，并且其中 0% 至约 90% 的酸被中和；以及

[0098] (iii) 至少一个其他聚合物层，其包含乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物或乙烯与（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物。

[0099] 在一些多层结构中，所期望的可为可渗透的共混组合物包含与所述至少一个其他层中所用的含乙烯聚合物相同的含乙烯聚合物。

[0100] 取决于多层膜各层的厚度和组成成分，此类膜将具有大于 8,000cc-mil/m²- 天的 OPV。其他实施方案将具有大于 10,000cc-mil/m²- 天的 OPV。

[0101] 包装可包括卷绕包装产品的膜，并任选地包括其他包装材料。包装还可由例如通过热密封粘合在一起的膜的一个或多个部分形成。此类包装可为小袋、小包、真空贴体包装等形式。小袋由薄膜幅材，通过切割和热密封单独的幅材片和 / 或通过折叠和热密封与切割的组合形成。可通过沿着管子的长度方向进行密封（横向密封）而将管状膜形成小袋。其他包装包括具有由本文所述的可渗透组合物制备的封盖薄膜的容器以及通过将可渗透组合物层压或热密封到另一种幅材（以改善刚度和外观之类的特性）而制备的挠性包装。

[0102] 优选的包装包括本文所述的优选或值得注意的膜或结构中的一种或多种。优选的包装产品包括本文所述的优选或值得注意的膜中的一种或多种。

[0103] 包装还可被空气包围，其包括具有一个或多个控制部分的容器，所述控制部分提供氧气、二氧化碳和水蒸汽进入和离开包含上述组合物的容器的唯一途径；而且容器内有主动呼吸的生物材料，生物材料选自食品和花卉。

[0104] 尽管本文所述的氧气可渗透组合物主要以膜的形式描述，但也可提供其他形式的组合物，包括比一般的膜厚的片材、成型制品和模制品。这些形式可为包装提供所需的与所述膜相同的氧气渗透性特性。

[0105] 可通过热成形将包含氧气可渗透组合物的膜或片材进一步加工成成型制品。例如，可将包含氧气可渗透组合物的膜或片材成形为可包括在包装中的成型件。热成形制品具有其中片材形成凹形表面的形状，如碟、杯、罐、桶、盆、盒或碗。热成形制品还可包括具有在其中形成的杯形凹陷的膜。可将热成形膜或片材成形为与要包装的材料形状相符。如上文所述热成形的柔性薄膜使所得的成型制品保留一些柔韧性。较厚的热成形片材可提供半刚性或刚性制品。热成形制品可与其他元件结合，如用作密封热成形制品的封盖的大体平面的薄膜。所期望的是封盖薄膜也用本文所述的氧气可渗透组合物制备。

[0106] 型材由特定的形状及其制造方法限定，所述制造方法称为型材挤出。型材不是膜或片材，因此制备型材的方法不包括使用压延或冷却辊或使用注塑工艺。型材通过熔融挤出方法制备，所述方法最开始通过挤压使热塑性熔融物通过模具孔口，形成能够保持所需形状的挤出物。将挤出物拉成其最终尺寸，同时保持所需形状，然后在空气或水浴中淬火以使形状固定，从而制得型材。在制备简单型材时，挤出物优选在无任何结构辅助物的情况下保持形状。由于具有极其复杂的形状，通常用支撑装置帮助保持形状。型材的通常形状是管状。

[0107] 可使用本领域技术人员已知的其他形成制品的技术。

[0108] 以下实施例是为了进一步解释本发明，并不旨在不适当地限制本发明的范围。

[0109] 实施例

[0110] 使用的材料

[0111] KI-1: 钾离聚物, 由乙烯甲基丙烯酸 (EMAA) 共聚物和乙烯丙烯酸甲酯 (EMA) 共聚物的混合物组成, 其成分中总共具有 14.9% 的甲基丙烯酸和 0.9% 的丙烯酸甲酯。合并的酸部分用钾标称中和至 84.8%, MI 为 1.95。

[0112] KI-DG: 其中加入 8 重量% 双甘油的 KI-1。双甘油为具有极低甘油含量的等级, 其在加工过程中减轻最终产品的冒烟现象。

[0113] 离聚物-3: 用 3.16 重量% 的氧化锌中和的 E/10% MAA/9.3% iBA (丙烯酸异丁酯) 三元共聚物, MI 为 1g/10min。

[0114] EMA-1: E/30% MA 二聚物, MI 为 3g/10min。

[0115] EVA-1: E/30% VA 二聚物, MI 为 3g/10min。

[0116] 通过将具有 EMA-1、EVA-1 或离聚物-3 的 KI-1 或 KI-DG 的粒料共混物加入吹塑薄膜生产线来制备吹塑薄膜样品。生产线由 L/D 为 24 : 1、具有压缩比率为 3/1 的普通用途螺杆的 1.5" Davis 挤出机组成, 其连接到直径为 2.5" 的 Killion 吹塑薄膜模具上。混合比率列于表 1 中。

[0117] 表 1

[0118]

实施例	组合物				
	KI-1	KI-DG	离聚物-3	EMA-1	EVA-1
1	30	0	0	0	70
2	60	0	0	0	40
3	90	0	0	0	10
4	30	0	0	70	0
5	60	0	0	40	0
6	90	0	0	10	0
7	0	30	0	0	70
8	0	90	0	0	10
9	0	30	0	70	0
10	0	90	0	10	0
11	0	30	70	0	0
12	0	90	10	0	0
C13	100	0	0	0	0
C14	0	100	0	0	0
C15	0	0	100	0	0
C16	0	0	0	100	0
C17	0	0	0	0	100

[0119] 通过吹塑薄膜工艺将实施例转化成大约 25 μm 厚的单层膜。测量膜的 OTR 和湿汽透过率, 并将传输速率归一化为渗透值。传输速率和渗透值示于表 2 中, 该值为每种组合物的两个膜样品的平均值。从以前相似的测试中获得比较实施例的渗透性能。对于具有高透水性 (大于 500g/m²-atm-24h) 的样品, 在 Mocon Permtran-W 101K 上按照 ASTM D6701-01, 在 37.8°C 下进行水蒸汽传输测试。对于其他样品 (渗透性低于 500g/m²-atm-24h), 在 Mocon Permtran-W 700 上按照 ASTM F1249-01 进行传输测试。测量 OTR 的测试在 Mocon OX-Tran

2/21 上,在 23℃和 50%的相对湿度下进行。

[0120] 表 2

[0121]	WVTR				
[0122]	(g/m ² -atm-	WVPV	OTR	OPV	
[0123]	24h)	(g-25 μ m/m ² -atm-24h)	(cc/m ² -atm-24h)	(cc-25 μ m/m ² -atm-24h)	
[0124]					
[0125]	1	630	640	13900	12200
[0126]	2	620	690	7800	7800
[0127]	3	1140	990	4100	4220
[0128]	4	610	770	11450	11700
[0129]	5	600	730	7580	8300
[0130]	6	970	1130	4670	5080
[0131]	7	450	580	6770	7700
[0132]	8	1040	1480	1860	2560
[0133]	9	410	580	6780	8710
[0134]	10	960	1290	1880	2550
[0135]	11	70	110	6560	9380
[0136]	12	1410	2120	3100	5080
[0137]	C13	--	4300	--	3340
[0138]	C14	--	13000	--	1960
[0139]	C15	--	32	--	6600
[0140]	C16	--	600	--	15400
[0141]	C17	--	210	--	18600

[0142] 在 0.3MPa 密封条压力和 0.5 秒保压时间的条件下,用连接至胶带的样品膜制备热密封强度标本。密封区域为 25mm 宽。

[0143] 表 3

[0144]	热密封温度 (°F)	230	240	250
[0145]	实施例	热密封强度 (g/25mm)		

[0146]				
[0147]	1	1366	1093	1137
[0148]	2	1221	1151	1126
[0149]	3	432	406	368
[0150]	4	1192	944	968
[0151]	5	1286	967	979
[0152]	6	342	328	309
[0153]	7	2135	1682	1567
[0154]	8	7	470	688
[0155]	9	1263	1127	1033
[0156]	10	5	373	432

[0157] 11 2383 2293 2478

[0158] 12 859 833 899

[0159] 用 ASTM D1003 测量雾度,并记录于表 4 中。

[0160] 表 4

[0161]	实施例		%		实施例		%	
	1		96		7		62	
	2		95		8		4	
	3		62		9		57	
	4		94		10		5	
	5		94		11		5	
	6		69		12		30	