



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103717650 B

(45)授权公告日 2017.09.26

(21)申请号 201280038704.7

(22)申请日 2012.08.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103717650 A

(43)申请公布日 2014.04.09

(30)优先权数据

61/513,853 2011.08.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/049109 2012.08.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/019833 EN 2013.02.07

(73)专利权人 纳米包装公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 霍华德·S·克拉维茨

白瑞·J·霍斯特特

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 刘慧 杨青

(51)Int.Cl.

C08J 5/12(2006.01)

C09D 7/12(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

(56)对比文件

CN 101479352 A, 2009.07.08, 说明书第4页
第3段-第6页第1段, 第10页最后1段-第11页第1
段, 第15页第3段.

US 6232389 B1, 2001.05.15, 说明书第2栏
第37-46行, 权利要求1, 实施例16.

CN 1065869 A, 1992.11.04, 说明书实施例
1-4.

W0 2010117900 A1, 2010.10.14, 说明书第
7, 11-20, 25, 31, 37-42, 52段.

审查员 刘央央

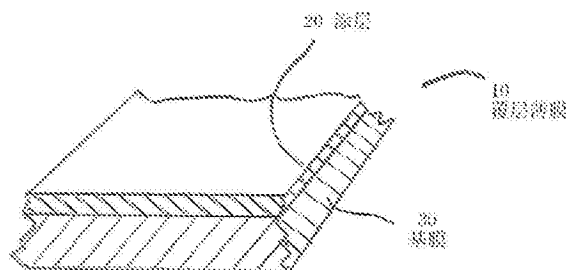
权利要求书4页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

用于薄膜和结构的屏障涂层

(57)摘要

本发明提供了覆层基材,其包含基材和在所述基材的至少一个表面上的屏障涂层。所述屏障涂层包含:(i)蛭石,(ii)能够形成薄膜的聚合物,(iii)化学稳定剂,其选自含有选自锂、烷基C₂-C₆铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓、铵和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;与选自羧酸、磷酸、膦酸、磺酸和脂肪酸、锂螯合剂和锂盐的阴离子组合的锂阳离子;氨、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;以及(iv)交联剂。本发明还提供了涂有这样的涂层的制品、用于制造这样的覆层基材和制品的方法和混合物。



1. 覆层薄膜,其包含:
基膜,
在所述基膜的至少一个表面上的涂层,所述涂层包含:
(a) 蛭石,
(b) 能够形成薄膜的聚合物,
(c) 交联剂,
(d) 化学稳定剂,其包含下列至少一种:
--含有包含锂、烷基C₂-C₆铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓和氨基C₃-C₆烷基羧酸中的至少一种的阳离子官能团的材料;
--锂盐;以及
--氨、羧酸的铵盐、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;
所述涂层的厚度在0.10 μ m至0.70 μ m之间,并且所述覆层薄膜在1个大气压和23 $^{\circ}$ C下具有每24小时低于5.0cc/100in²的氧透过率。
2. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述锂盐包含与选自羧酸、磷酸、膦酸和磺酸的阴离子组合的锂阳离子。
3. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述锂盐是锂螯合剂。
4. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述羧酸的铵盐是脂肪酸的铵盐。
5. 权利要求2的覆层薄膜,其中所述羧酸是脂肪酸。
6. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述涂层具有2重量%至65重量%的蛭石。
7. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述化学稳定剂是C₂-C₁₂羧酸的锂盐。
8. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述化学稳定剂是氢氧化锂、柠檬酸锂、异抗坏血酸锂、硬脂酸锂、正丁胺、吗啉、氨或吗啉油酸盐。
9. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述基膜包含下列中的一种或多种:聚对苯二甲酸乙二醇酯,乙醇酸化聚酯(PET-G),尼龙,双轴取向聚丙烯,取向聚丙烯,流延聚丙烯,聚苯乙烯,聚乙烯,聚氯乙烯,聚羟基烷酸酯和纸。
10. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述基膜包含下列中的一种或多种:双轴取向PET,双轴取向PETG,双轴取向尼龙,双轴取向聚乙烯和双轴取向聚羟基烷酸酯。
11. 权利要求9或10的覆层薄膜,其中所述聚羟基烷酸酯是聚乳酸。
12. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述能够形成薄膜的聚合物包含下列中的至少一种:多羟基聚合物、聚酯、官能化PET、聚丙烯酸酯和聚乙酸乙烯酯。
13. 权利要求12的覆层薄膜,其中所述官能化PET是磺化PET。
14. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述能够形成薄膜的聚合物包含下列中的至少一种:聚乙烯醇和EVOH。
15. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述能够形成薄膜的聚合物包含聚乙烯醇。
16. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述蛭石具有至少5,000的纵横比。
17. 权利要求1的覆层薄膜,其还包含一个或多个(i)与所述涂层接触的密封膜,和(ii)在所述基膜与所述涂层之间的底层。
18. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述涂层包含多于一个层。
19. 权利要求1的覆层薄膜,所述涂层另外包含下列中的一种或更多种:润湿剂、表面张

力调节剂、消泡剂、抗氧化剂、防结块剂和滑爽剂。

20. 权利要求1的覆层薄膜,其具有FDA批准或可被FDA批准用于与食品直接和/或间接接触的组分。

21. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述交联剂包含乙二醛、环脲乙二醛缩合物或其掺混物;所述交联剂以所述能够形成薄膜的聚合物的重量的0.1重量%至50重量%的量存在。

22. 权利要求1的覆层薄膜,其另外包含防潮层。

23. 权利要求1的覆层薄膜,其另外包含防潮涂层。

24. 权利要求1的覆层薄膜,其中所述基膜是防潮的。

25. 形成覆层薄膜的方法,所述方法包括:

--施加涂层,所述涂层包含(a)蛭石,(b)能够形成薄膜的聚合物,(c)交联剂,和(d)化学稳定剂,所述化学稳定剂选自:含有选自锂、烷基C₂-C₆铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;锂盐;氨、羧酸的铵盐、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;并且

允许所述能够形成薄膜的聚合物交联;

其中所述涂层的施加在连续施加线上以每分钟至少150英尺的速度进行,并且在允许所述能够形成交联的聚合物形成所述交联之后,所述涂层具有0.1微米至0.7微米的厚度。

26. 权利要求25的方法,其中所述锂盐包含与选自羧酸、磷酸、膦酸和磺酸的阴离子组合的锂阳离子。

27. 权利要求25的方法,其中所述锂盐是锂螯合剂。

28. 权利要求25的方法,其中所述羧酸的铵盐是脂肪酸的铵盐。

29. 权利要求26的方法,其中所述羧酸是脂肪酸。

30. 权利要求25的方法,其中所述涂层包含2重量%至65重量%的蛭石。

31. 权利要求25的方法,其中所述覆层薄膜在1个大气压和23℃下具有每24小时低于5.0cc/100in²的氧透过率。

32. 权利要求25的方法,其中所述涂层使用柔版印刷、直接轮转影印,反向轮转影印或狭缝挤压法来施加。

33. 权利要求25的方法,其中所述能够形成薄膜的聚合物包含下列中的至少一种:多羟基聚合物和聚酯。

34. 权利要求25的方法,其中所述能够形成薄膜的聚合物包含下列中的至少一种:聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯。

35. 权利要求25的方法,其中所述蛭石具有至少5,000的纵横比。

36. 权利要求25的方法,其中所述化学稳定剂是C₂-C₁₂羧酸的锂盐。

37. 权利要求25的方法,其中所述化学稳定剂是柠檬酸锂、异抗坏血酸锂、氨、吗啉、硬脂酸锂、正丁胺或吗啉油酸盐。

38. 权利要求25的方法,其另外包括向所述覆层薄膜施加防潮薄膜或防潮涂层。

39. 悬液,其包含:

(a) 蛭石,

(b) 能够形成薄膜的聚合物,

(c) 交联剂,

(d) 化学稳定剂,其选自

--含有选自锂、烷基C₂-C₆铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;

--锂盐;以及

--氨、羧酸的铵盐、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;

其中所述悬液含有2重量%至65重量%的蛭石,并且在经受正常轮转影印处理条件时其粘度变化不超过10%。

40. 权利要求39的悬液,其中所述锂盐包含与选自羧酸、磷酸、膦酸和磺酸的阴离子组合的锂阳离子。

41. 权利要求39的悬液,其中所述锂盐是锂螯合剂。

42. 权利要求39的悬液,其中所述羧酸的铵盐是脂肪酸的铵盐。

43. 权利要求40的悬液,其中所述羧酸是脂肪酸。

44. 权利要求39的悬液,其中所述化学稳定剂是C₂-C₁₂羧酸的锂盐。

45. 权利要求39的悬液,其中所述化学稳定剂是柠檬酸锂、异抗坏血酸锂、硬脂酸锂、正丁胺、氨、吗啉或吗啉油酸盐。

46. 权利要求39的悬液,其中所述能够形成薄膜的聚合物是下列中的至少一种:多羟基聚合物和聚酯。

47. 权利要求39的悬液,其中所述能够形成薄膜的聚合物包含下列中的至少一种:聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯。

48. 权利要求39的悬液,其中所述蛭石具有至少5,000的纵横比。

49. 防止气味从产生所述气味的组合物透过的方法,所述方法包括将所述组合物置于包含复合薄膜的容器中,所述复合薄膜包含:

基膜,

在所述基膜的至少一个表面上的涂层,所述涂层包含:

(a) 蛭石,

(b) 能够形成薄膜的聚合物,

(c) 交联剂,

(d) 化学稳定剂,其选自

--含有选自锂、烷基C₂-C₆铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;

--锂盐;以及

--氨、羧酸的铵盐、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;

所述涂层的厚度在0.1微米至0.7微米之间。

50. 权利要求49的方法,其中所述锂盐包含与选自羧酸、磷酸、膦酸和磺酸的阴离子组合的锂阳离子。

51. 权利要求49的方法,其中所述锂盐是锂螯合剂。

52. 权利要求49的方法,其中所述羧酸的铵盐是脂肪酸的铵盐。

53. 权利要求50的方法,其中所述羧酸是脂肪酸。

54. 权利要求49的方法,其中所述能够产生所述气味的化合物是油。

55. 权利要求49的方法,其中所述能够产生所述气味的化合物是丁香酚、巧克力、薄荷醇、d-柠檬烯或桔醛。

56. 权利要求49的方法,其中所述能够产生所述气味的化合物是咖啡。

57. 权利要求49的方法,其中所述能够产生所述气味的化合物包含垃圾。

58. 权利要求49的方法,其中所述复合薄膜另外包含防潮层。

59. 权利要求49的方法,其中所述复合薄膜另外包含防潮涂层。

60. 制品,其包含容器和至少一种能够产生气味的化合物,所述能够产生气味的化合物被包封在所述容器中,并且所述容器包含权利要求1的覆层薄膜。

61. 制品,其包含容器和至少一种需要对氧和湿气中的至少一种进行防护的化合物,所述化合物被包封在所述容器中,并且所述容器包含权利要求1的覆层薄膜。

62. 使用复合薄膜防止氦气透过的方法,所述复合薄膜包括:

基膜,

在所述基膜的至少一个表面上的涂层,所述涂层包含:

(a) 蛭石,

(b) 能够形成薄膜的聚合物,

(c) 交联剂,

(d) 化学稳定剂,其选自

--含有选自锂、烷基C₂-C₆铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;

--锂盐;以及

--氨、羧酸的铵盐、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;

所述涂层的厚度在0.1微米至0.7微米之间。

63. 权利要求62的方法,其中所述锂盐包含与选自羧酸、磷酸、膦酸和磺酸的阴离子组合的锂阳离子。

64. 权利要求62的方法,其中所述锂盐是锂螯合剂。

65. 权利要求62的方法,其中所述羧酸的铵盐是脂肪酸的铵盐。

66. 权利要求63的方法,其中所述羧酸是脂肪酸。

用于薄膜和结构的屏障涂层

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2011年8月1日提交的美国专利申请号61/513,853的利益,所述专利申请的公开内容以其全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及含有蛭石的屏障涂层,含有这样的涂层的薄膜和造型制品,以及制造这样的涂层、薄膜和制品的方法。

背景技术

[0004] 屏障涂层被广泛用于包装材料中,以防止渗透性分子或组合物通过,尤其是防止包装内含物与渗透物之间的接触。改善屏障性质对于出售用于容纳产品例如食品、化妆品、农用化学品和药物的薄膜制造商来说是重要的目标。所关注的有害渗透性化学物质包括氧、二氧化碳、水蒸气、芳香烃和脂族烃、制造残留物、臭味、异味、烟、杀虫剂、有毒材料以及环境污染物和污染性物质。使用典型的塑性材料是理想的,因为它们是廉价的。然而,塑料是可透氧气的,其透过程度使得透过的氧气量远高于在装罐或装瓶中使用的金属或玻璃材料,或与纸一起用于包装汤料和干点心的箔材,所有这些材料都具有基本上为零的氧渗透性。

[0005] 屏障涂层也可用于(a)保持在包装物内的气体——例如用于气调包装的气体,或保持在气球内的氦气;(b)保持包装物内的湿气以使内含物不脱水;(c)在香料或调味剂是昂贵组分的情况下,保持包装物内的香料或调味剂;或(d)防止不想要的臭味和香味逸出包装物。在所有这些情况下,屏障层维持包装内含物的品质或特性,或防止与包装产品相邻或在其附近储存的产品的污染。

[0006] 屏障性质由材料的结构和组成两者产生。结构的有序性即材料的结晶性或无定形性质、层或涂层的存在,可以影响屏障性质。许多材料的屏障性质,可以通过使用液晶或自排序分子技术、通过轴向取向材料例如乙烯-乙烯醇薄膜、或通过双轴取向尼龙膜并通过使用其他有用结构来提高。内部聚合物结构可以以提高对渗透物的渗透阻力的方式来结晶或有序化。可以为塑料或纸包装涂层选择防止渗透物吸附在屏障表面上的材料,并且可以对材料进行选择以防止渗透物通过屏障层输送。一般来说,渗透是浓度和温度依赖性的。渗透率也是压力的函数,其中在大气压与覆层薄膜所围绕的结构例如气球(正压)和真空包装(负压)之间存在梯度。

[0007] 据信,通过聚合物涂层的渗透是多步骤事件。首先,渗透物分子例如氧与聚合物碰撞,然后被吸附在聚合物中。渗透物沿着随机路径通过聚合物基质迁移,并且渗透物最终从聚合物上解吸附。所述过程在涂层的两侧上达到平衡(化学浓度和压力)。典型的分子通过包装薄膜的渗透率是所述分子的扩散速率和溶解度的函数。扩散速率度量通过薄膜发生的分子运输的快速性,它与渗透物分子在聚合物内移动容易性相关。溶解度与可能存在于薄膜中的渗透物的浓度或总量相关。扩散和溶解度是屏障涂层性能的重要测量值。水蒸气

通过包装薄膜的转移可以通过毛细流动或活化扩散来发生。毛细流动包括小分子渗透通过多孔介质的针孔或微通道,其通常是屏障涂层的不想要的特性。活化扩散要求渗透物溶解在事实上无孔的介质中,在浓度梯度下通过薄膜扩散,并以较低浓度从横向表面释放。几种因素决定了渗透物分子通过屏障涂层渗透的能力,包括渗透物的尺寸、形状和化学本质、聚合物的物理和化学性质以及渗透物与聚合物之间的相互作用。

[0008] 已知各种透明塑性材料具有不令人满意的气体屏障性质。由热塑性树脂构成的薄膜、聚丙烯、聚酯、聚酰胺等的取向薄膜,通常具有出色的机械性质、耐热性、透明性等,并广泛用作包装材料。然而,当这些薄膜被用于包装食品或其他商品时,它们在对氧和其他气体的高屏障要求方面不令人满意。典型的屏障材料是聚合物单层,双层或多层共挤出或层压聚合物薄膜,涂层的单层,或在一个表面或两个表面上具有一个或多个涂层的双层或多层薄膜。用于食品包装的最广泛使用的屏障聚合物是乙烯-乙醇共聚物(“EVOH”)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(“EVA”)和聚偏氯乙烯三元共聚物(“PVDC”),其对气体、调味剂、气味和溶剂的渗透提供一些阻力。PVDC也对湿气提供一些阻力。EVOH共聚物树脂可以以具有不同乙烯浓度的广泛的各种等级获得。当乙醇含量相对于乙烯含量增加时,对气体、调味剂和溶剂的屏障性质提高。EVOH树脂通常在共挤出或层压中使用,利用聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯作为结构和/或密封层,并利用尼龙、聚对苯二甲酸乙二酯(“PET”)、聚乳酸(“PLA”)或聚羟基烷酸酯(“PHA”)作为结构层。将PVDC乳液作为微米厚的轮转影印涂层施加到各种基膜结构例如PET、尼龙、聚丙烯、聚乳酸(“PLA”)或聚羟基烷酸酯(“PHA”)。其他屏障技术包括使用真空沉积,将薄的铝涂层金属化到各种基膜结构上。适中的屏障聚合物材料例如单层聚对苯二甲酸乙二酯、聚甲基戊烯和聚氯乙烯(“PVC”)薄膜是可商购的。

[0009] 还获得了其他屏障薄膜,其在基膜和模制聚合物结构上具有硅或铝的氧化物的超薄等离子体气相沉积(即纳米厚)。

[0010] 另一种屏障技术包括使用氧吸收剂或清除剂,其使用在聚合物涂层中或本体聚合物材料中。可以将金属还原剂例如亚铁化合物和粉末氧化物或金属铂掺入到屏障系统中,其通过在薄膜内将氧转变成稳定的氧化物来清除氧。还已经开发了非金属氧清除剂,其旨在缓解与金属或金属的味道或气味相关的问题。这样的系统包括各种化合物,包括抗坏血酸和对氧具有天然亲和性的各种盐类和有机金属化合物。这样的分子将氧分子吸收到内部聚合物化学结构中,从包装材料的内部或包封空间中除去氧。这样的材料是昂贵的,并且在某些情况下,危害性抗氧化剂的存在限制了它们的应用。

[0011] 用于提供气体屏障性质的另一种方法包括将无机材料分散在树脂中。微米薄的聚合物涂层将粘土例如蒙脱石、水辉石、四硅(terasililic)钠云母、钠带云母和蛭石的纳米尺度的微粒分散体,掺入到各种水增溶或乳化的聚合物中。例如,蒙脱石、水辉石、四硅钠云母或钠带云母可掺混到聚乙烯醇中。同样地,含有这些粘土的聚乙烯醇/聚(丙烯酸)掺混物是已知的。为了防止粘土或蛭石粒子在与这些聚合物混合的同时从溶液聚集或沉淀,必须用例如乙酸或甘氨酸对它们进行彻底预处理。然而,蛭石粒子仍难以保持在悬液中。

[0012] 最后,通过将各种粘土粒子直接添加到挤出和吹塑的热塑性薄膜和模塑制品中而产生屏障的尝试是常见的,但是与使用上述含粘土的涂层提高的数量级相比,只是适度地提高了屏障的不渗透性。

发明内容

[0013] 在某些情况下,本发明涉及覆层薄膜,所述薄膜包含:

[0014] 基膜;

[0015] 在所述基膜的至少一个表面上的涂层,所述涂层包含:

[0016] (a) 蛭石,

[0017] (b) 能够形成薄膜的聚合物,

[0018] (c) 交联剂,

[0019] (d) 化学稳定剂,其选自:

[0020] --含有选自锂、烷基C₂-C₆铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓、铵和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;

[0021] --与选自羧酸、磷酸、膦酸、磺酸和脂肪酸、锂螯合剂和锂盐的阴离子组合的锂阳离子;以及

[0022] --氨、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;

[0023] 所述涂层的厚度在0.10μm至0.70μm之间,并且所述覆层薄膜在1个大气压和23℃下具有每24小时低于5.0cc/100in²的氧透过率。

[0024] 在某些实施方式中,所述涂层具有2重量%至65重量%的蛭石。

[0025] 优选的化学稳定剂包括C₂-C₁₂羧酸的锂盐。其他优选的化学稳定剂包括氢氧化锂、柠檬酸锂、异抗坏血酸锂、硬脂酸锂、正丁胺、吗啉、氨和吗啉油酸盐。

[0026] 在某些实施方式中,所述基膜包含下列一种或多种物质:聚对苯二甲酸乙二酯,乙醇酸化聚酯(PET-G),尼龙,双轴取向聚丙烯,取向聚丙烯,流延聚丙烯,聚苯乙烯,聚乙烯,聚氯乙烯,聚乳酸(PLA),聚羟基烷酸酯(PHA),双轴取向PET,双轴取向PETG,双轴取向尼龙,双轴取向聚乙烯,双轴取向PLA,双轴取向PHA和纸。

[0027] 尽管可以使用具有可接受的屏障性质的任何能够形成薄膜的聚合物,但优选的能够形成薄膜的聚合物包括聚乙烯醇、多羟基聚合物、聚酯、EVOH、官能化PET(磺化)、聚丙烯酸酯和聚乙酸乙烯酯中的一种或多种。

[0028] 优选地,所述蛭石具有至少5,000或在某些实施方式中至少10,000的纵横比。正如本领域中已知的,“纵横比”是长度或宽度(例如幅宽)除以厚度。

[0029] 本发明的覆层薄膜还可以包括其他层。例如,这样的层包括一个或多个(i)与所述涂层接触的密封膜,和(ii)所述基膜与所述涂层之间的底层。在某些实施方式中,所述涂层包含多于一个层。

[0030] 所述涂层可以含有其他组分。这些组分包括一种或多种润湿剂、表面张力调节剂、消泡剂、抗氧化剂、防结块剂和滑爽剂。

[0031] 此外,所述覆层薄膜可以包含防潮层或防潮涂层或防潮屏障层和防潮涂层。可以使用任何适合的屏障或涂层材料。适合的涂层包括聚偏氯乙烯、基于丙烯酸、基于氨酯和氨酯/丙烯酸的掺混物和共聚物。所述涂层可以通过本领域已知的方法来施加。

[0032] 在许多终端应用中,必需或优选地,所述覆层薄膜的组分是FDA批准或可被FDA批准用于与食品直接和/或间接接触的。

[0033] 在某些实施方式中,所述交联剂包含乙二醛、环脲乙二醛缩合物或其掺混物。在某

些实施方式中,所述交联剂以所述能够形成薄膜的聚合物的重量的0.1重量%至50重量%的量存在。

[0034] 某些优选的覆层薄膜在1个大气压和23℃下具有每24小时低于5.0cc/100in²的氧透过率。某些覆层薄膜在1个大气压和23℃下具有每24小时低于1.0cc/100in²的氧透过率。

[0035] 在其他情况下,本发明涉及形成覆层薄膜的方法,所述方法包括:

[0036] --施加涂层,所述涂层包含(a)蛭石,(b)能够形成薄膜的聚合物,(c)交联剂,和(d)化学稳定剂,所述化学稳定剂选自:含有选自锂、烷基C₂-C₆胺、烯丙基胺、杂环胺、吗啉鎓、铵和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;与选自羧酸、磷酸、膦酸、磺酸和脂肪酸、锂螯合剂和锂盐的阴离子组合的锂阳离子;羧酸的锂盐、氨、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;并且

[0037] 允许所述能够形成薄膜的聚合物交联;

[0038] 其中所述涂层的施加在连续施加线上以每分钟至少150英尺的速度进行,并且在允许所述能够形成交联的聚合物形成所述交联之后,所述涂层具有0.1微米至0.7微米的厚度。

[0039] 在某些实施方式中,所述涂层使用柔版印刷、直接轮转影印,反向轮转影印或狭缝挤压法来施加。

[0040] 本发明的另一方面涉及悬液,其包含:(a)蛭石,(b)能够形成薄膜的聚合物,(c)交联剂,(d)化学稳定剂,所述化学稳定剂选自:

[0041] --含有选自锂、烷基C₂-C₆胺、烯丙基胺、杂环胺、吗啉鎓、铵和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;

[0042] --与选自羧酸、磷酸、膦酸、磺酸和脂肪酸、锂螯合剂和锂盐的阴离子组合的锂阳离子;以及

[0043] --羧酸的锂盐、氨、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;

[0044] 其中所述分散体含有2重量%至65重量%的蛭石,并且在经受正常轮转影印处理条件时其粘度变化不超过10%。

[0045] 在另一种情况下,本发明涉及用于防止气味透过的方法,所述方法包括将产生所述气味的组合物置于容器中,所述容器基本上由复合薄膜构成,所述复合薄膜包含:

[0046] 基膜;

[0047] 在所述基膜的至少一个表面上的涂层,所述涂层包含:

[0048] (a)蛭石,

[0049] (b)能够形成薄膜的聚合物,

[0050] (c)交联剂,

[0051] (d)化学稳定剂,其选自

[0052] --含有选自锂、烷基C₂-C₆胺、烯丙基胺、杂环胺、吗啉鎓、铵和氨基C₃-C₆烷基羧酸的阳离子官能团的材料;

[0053] --与选自羧酸、磷酸、膦酸、磺酸和脂肪酸、锂螯合剂和锂盐的阴离子组合的锂阳离子;以及

[0054] --氨、C₃-C₆胺、杂环胺、氢氧化锂、吗啉和吗啉油酸盐;

[0055] 所述涂层的厚度在0.05微米至0.7微米之间。

[0056] 在某些实施方式中,能够产生所述气味的所述化合物是油、丁香酚、巧克力、薄荷醇、d-柠檬烯或桔醛、咖啡或垃圾。在某些实施方式中,将能够产生所述气味的至少一种化合物被包封在容器中,并且所述容器包含本文描述的覆层薄膜。

[0057] 在某些实施方式中,本发明涉及制品,其包含容器和至少一种需要对氧和湿气中的至少一种进行防护的化合物,所述化合物被包封在所述容器中,并且所述容器包含本文描述的覆层薄膜。

附图说明

[0058] 图1描述了覆层薄膜(10)的实例,其中涂层(20)存在于基膜(30)上。

具体实施方式

[0059] 本发明涉及覆层薄膜和制品、用于这样的涂层的组合物和涂层基材的方法,其中所述涂层包含蛭石、能够形成薄膜的聚合物、用于聚合物中的蛭石的化学稳定剂和交联剂。应该指出的是,在某些实施方式中,大部分的交联剂与能够形成薄膜的聚合物进行反应。

[0060] 通常,本发明的涂层的厚度在 $0.05\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 之间,优选地在 $0.15\mu\text{m}$ 至 $0.60\mu\text{m}$ 之间。

[0061] 适合的化学稳定剂包括含有包括锂、烷基 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓、铵和氨基 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 烷基羧酸的阳离子官能团的材料。适合的化学稳定剂还可以选自包括 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 胺、烯丙基胺、杂环胺、吗啉和氨的材料。

[0062] 适合的化学稳定剂包括含有与阴离子性平衡离子组合的包括锂、烷基 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 铵、烯丙基铵、杂环铵、吗啉鎓、铵和氨基 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 烷基羧酸的阳离子官能团的材料。

[0063] 适合的化学稳定剂还包括与选自羧酸、磷酸、膦酸、磺酸和脂肪酸、锂螯合剂和锂盐的阴离子组合的锂阳离子。

[0064] 适合的化学稳定剂包括羧酸和脂肪酸的锂盐。还包括饱和的脂族羧酸例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、新戊酸、己酸、辛酸、癸酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和辛二酸,不饱和脂族羧酸例如丙烯酸、丙炔酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、油酸、马来酸和延胡索酸,以及羟基羧酸例如乳酸、酒石酸、苹果酸和柠檬酸的盐。在某些实施方式中,羧酸含有至少12个碳原子(例如月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、山嵛酸和羊毛脂脂肪酸)。在某些实施方式中,优选的羧酸锂盐包括柠檬酸锂、异抗坏血酸锂和硬脂酸锂。它们可以单独地或两种或更多种组合使用。

[0065] 适合的化学稳定剂包括锂螯合剂例如CDTA(环己烷反式1,2-二氨基四乙酸)锂、EDTA(乙二胺四乙酸)锂、柠檬酸锂、丙三酸锂、乳酸锂和草酸锂。

[0066] 适合的化学稳定剂包括作为直链和支链铵阳离子的烷基 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 铵阳离子与选自脂肪酸和烷基 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 铵盐的阴离子的组合。在某些实施方式中,优选的铵阳离子是伯铵阳离子。直链伯铵阳离子包括正丙基铵、正丁基铵、正戊基铵和正己基铵。在某些实施方式中,铵阳离子是支链 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 铵阳离子。这样的支链铵阳离子包括2-丙基铵、2-丁基铵、2-戊基铵、3-戊基铵、2-己基铵和3-己基铵。在某些实施方式中,优选的烷基 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 铵阳离子是正丁基铵。

[0067] 适合的化学稳定剂包括作为直链和支链胺的烷基 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 胺。在某些实施方式中,优选的胺是伯胺。直链伯胺包括正丙胺、正丁胺、正戊胺和正己胺。在某些实施方式中,胺是支

链C₂-C₆胺。这样的支链胺包括2-丙胺、2-丁胺、2-戊胺、3-戊胺、2-己胺和3-己胺。在某些实施方式中,优选的烷基C₂-C₆胺是正丁胺。

[0068] 适合的化学稳定剂包括吗啉和与包括羧酸和脂肪酸的所选阴离子组合的吗啉鎓阳离子,以及吗啉鎓盐。在某些实施方式中,优选的吗啉鎓稳定剂包括吗啉和吗啉鎓脂肪酸。

[0069] 适合的化学稳定剂包括氨和与包括羧酸和脂肪酸的所选阴离子组合的铵阳离子以及铵盐。在某些实施方式中,优选的铵化学稳定剂包括氨和铵盐。

[0070] 这样的试剂可以从商业化来源容易地获得,并且可以原样使用或通过本领域技术人员已知的方式纯化。

[0071] 不使用化学稳定剂时,蛭石粒子在聚合物溶液中团集并沉淀。本发明的化学稳定剂的使用克服了如其他专利和文献中所述用乙酸或甘氨酸长时间处理蛭石粒子将蛭石小板官能化以使它们不团集的必要性。

[0072] 蛭石具有至少5,000的纵横比,并且主要通过化学、热或机械手段剥落。在某些实施方式中,蛭石在宽度上具有5至60微米的粒子尺寸,并且在某些优选实施方式中,大多数粒子落于10至30微米的范围内。在某些实施方式中,蛭石粒子厚度为1至3纳米。

[0073] 在一种实施方式中,这些分散剂以约0.02至约3.0、优选地约0.1至约2.5或者在某些实施方式中约0.04至约1.0范围内的分散剂与蛭石的重量比使用。在某些实施方式中,化学稳定剂与蛭石小板的重量比(干重)为至少0.0036、0.012、0.0061或0.4。

[0074] 在某些实施方式中,可以使用分散剂的掺混物。

[0075] 在优选实施方式中,屏障层具有在1个大气压和23℃下每24小时低于0.7cc/100平方英寸,优选地在1个大气压和23℃下每24小时低于0.4cc/100平方英寸的氧透过率(OTR)。OTR使用ASTM D1434来测定。

[0076] 在某些实施方式中,基材是基膜。本发明适用于多种基膜。例如,本发明的屏障涂层组合物可被施加到各种吹塑、流延、挤出等的薄膜或制品上,所述薄膜或制品由选自以下的聚合材料制备:聚对苯二甲酸乙二酯(“PET”),双轴取向聚丙烯(“BOPP”)和取向聚丙烯(“OPP”),流延聚丙烯、包括高密度聚乙烯(“HDPE”)、低密度聚乙烯(“LDPE”)以及线性低密度聚乙烯(“LLDPE”)在内的聚乙烯(“PE”),聚氯乙烯(“PVC”)、聚苯乙烯(“PS”)、双轴取向聚苯乙烯以及发泡聚苯乙烯(“EPS”),聚对苯二甲酸乙二酯乙二醇(“PET-G”),乙烯乙酸乙烯(“EVA”),乙烯-乙烯醇(“EVOH”),聚羟基烷酸酯(“PHA”)、聚乳酸(“PLA”),以及其它,例如聚(丙烯腈-共聚-丁二烯-共聚-苯乙烯)聚合物,丙烯酸聚合物例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸正丁酯、聚(乙烯-共聚-丙烯酸)、聚(乙烯-共聚-甲基丙烯酸),玻璃纸、纤维素包括乙酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素和三乙酸纤维素,氟聚合物包括聚四氟乙烯(例如,杜邦(Dupont)的注册商标特氟隆)、聚(乙烯-共聚-四氟乙烯)共聚物、(四氟乙烯-共聚-丙烯)共聚物、聚氟乙烯聚合物,聚酰胺例如尼龙-6和尼龙-6,6,包括双轴取向尼龙,聚碳酸酯,聚酯例如聚(乙烯-共聚-对苯二甲酸酯)、聚(乙烯-共聚-1,4-萘二甲酸酯)、聚(丁烯-共聚-对苯二甲酸酯),聚酰亚胺材料,乙烯基薄膜包括(氯乙烯-共聚-乙酸乙烯酯)共聚物、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇(“PVOH”)、(氯乙烯-共聚-偏二氯乙烯)共聚物,以及特殊薄膜,包括聚砜、聚苯硫醚、聚苯醚、液晶聚酯、聚醚酮等。

[0077] 基膜可以用作结构薄膜,或者如果它可以自我密封例如在某些聚丙烯薄膜的情形

中那样,可以用作层压包装物内侧上的密封膜,此外,如果覆层薄膜是密封膜,它可以层压到大量不同类型基材的任一种,包括但不限于另一个覆层薄膜、另一个未覆层薄膜、纸等。基膜也可以同时起到结构薄膜和密封膜两者的作用,其中涂层被施加到单一侧面,所述侧面面朝与密封剂侧面相反的侧面。这样的单料片结构是常用的,但是不限于使用在包装烘烤商品和糖食中。

[0078] 密封剂层可以通过共挤出、挤出涂层、涂层或胶粘层压来产生。

[0079] 薄膜为聚合(例如塑性)树脂的平的无支撑部分,其厚度远小于宽度或长度。通常认为薄膜厚度为0.25毫米或更小,通常为0.01到0.20毫米。薄片厚度可在约0.20毫米至几厘米、通常为0.3-3毫米的范围内。薄膜和薄片可单独使用或通过层压、共挤出或涂层而与其他薄片、织物或结构单元组合使用。重要的性质包括拉伸强度、伸长率、刚度、撕裂强度和耐受性;光学性质包括雾度、透明度;耐化学性,例如吸水性以及包括水蒸气和其他渗透物的各种渗透材料的透过性;电学性质,例如介电常数;以及耐久性质,包括收缩、断裂、耐候性等。可使用各种工艺使聚合材料形成薄膜,所述工艺包括吹塑聚合物挤出、线性双轴取向薄膜挤出(在薄膜工业中被称为拉幅的工艺)、以及通过从熔融聚合物树脂、单体或聚合物(水性或有机溶剂)分散体流延。这些方法是公知的制造工序。专业技术人员可通过控制分子量来定制用于特定最终用途的聚合物(聚合物工业已选择熔体指数作为分子量的度量——熔体指数与分子量、密度和结晶度成反比)。

[0080] 薄膜可以是透明的、白色的、不透明的、金属化的、覆层的、挤出覆层的、共挤出的。薄膜可以由一层或多层构成。薄膜可以在任选的底层之前或之后含有涂层。薄膜可以含有一个或多个防潮层或防潮涂层。薄膜可以通过铝的真空沉积进行金属化。本发明的屏障覆层薄膜可以通过铝的真空沉积进行金属化。

[0081] 本发明的屏障涂层组合物也可被施加到流延制品或通过注模或吹模(例如瓶子和其他闭合物)、热成形(例如托盘)或冲压(例如托盘)制造的制品上。对于流延来说,熔融聚合物树脂或单体分散体通常从聚乙烯或聚丙烯产生。有时,尼龙、聚酯和PVC被流延。为了辊涂水基丙烯酸氨酯和PVDC等,将分散体在涂层之前聚合到最佳结晶度和分子量。本发明的涂层组合物也可被施加到瓶子和托盘,其通常用PET、聚丙烯和聚苯乙烯制备。此外,薄膜可以在刚性塑料容器上用作封膜。这样的容器可具有矩形、圆形、方形或其他形状的横截面,平底和开顶。此外,本发明可用于形成泡罩包装、蛤壳型外壳、盆、托盘、盖和类似的容器制品。应用的实例包括,但不限于瓶、托盘、帽、塞、手套和避孕套。

[0082] 在某些实施方式中,可以将屏障涂层组合物涂覆在薄膜上以产生覆层薄膜,然后将其热成形或冲压以产生制品。这样的制品包括但不限于杯子和托盘,例如可用于包装食品的浅的杯子和托盘。

[0083] 通常在共挤出工艺中将两种或更多种聚合物材料相结合以产生适于特定最终用途的定制薄膜或薄片产品。将熔体的两个或更多层中的一种或多种聚合物类型在分开的挤出机中融化,并在单个共挤出模具中,被连接到一起,将单个挤出物层压在一起成为单个薄膜,以获得具有源自于各个层的多种性质的成品薄膜。不同聚合物或树脂的层可通过不同聚合物的平行挤出来合并。薄膜可被常规处理并且可在冷却后定向。薄膜可包含各种添加剂,例如抗氧化剂、热稳定剂、UV稳定剂、滑爽剂、填充剂和防结块剂。

[0084] 或者,另一种薄膜工艺通过层压将多个层放置在一起。还有其他结构可以是在固

体薄膜顶上挤出和在固体薄膜顶上共挤出的组合。

[0085] 除了薄膜之外,本发明的屏障涂层组合物也可被施加到纸、织物、纤维或其他制造材料的制品上。例如,屏障涂层可被施加到各种包装格式,以包装各种物品。例如,物品可被完全包装在纸、织物或其他制造材料的袋或包中,所述袋或包涂覆有本发明的屏障涂层。纸制品包括任何制品,其至少一部分包含根据本发明涂层的纸。

[0086] 涂层的纸制品可完全或部分地由纸制造。本发明包含由单层或多层制成的纸制品,例如纸层压物或塑料/纸层压物。在这种构造中,通常将塑料涂层挤出到纸上;粘土通常为浆料,其用刮刀式涂布机施加到纸上(刀片在纸上有一定间隙和压力)。涂层可被施加到一侧或两侧上。存在已被涂覆(粘土或聚合物)的纸制品,使得本发明可施加到粘土或聚合物涂层顶上。

[0087] 被设计用于容纳食品的纸制品通常被安排成使得涂层不与食品相接触。在这种情况下,将密封剂层置于食品与涂层的层之间。

[0088] 用本发明的组合物处理的或用按照本发明处理的纸制造的其他纸制品包括洗衣皂盒、织物干燥剂片容器和工业包装。也可用本发明的组合物处理的食物容器包括任何包装材料、袋子、盒子、杯子或能够覆盖、容纳或包含无论是热的或冷的、湿的或干的食品的其他纸制品,例如特别是汉堡包装材料,糖果包装材料,比萨饼和谷物盒,调味品,汤料,咖啡,香料和用于马铃薯片、花生和宠物食品的袋子。

[0089] 本发明被特别有利地应用于保护产品免于包装材料外部的渗透源的污染。保护食物免于芳香烃和脂族烃、氟烃、墨和包装残留物、来自运输等等同物和其他内燃机的排气等的污染。同样地,本发明可被有利地应用于防止通常用于各种消费品的某些香味从包装逸出(特别是昂贵的香料),所述消费品是例如香味纸制品、条皂、香味洗浴用品、清洁剂、织物软化剂、去污剂、干漂白剂和消毒剂。本发明也可被应用于调味品、香料、咖啡等的包装。

[0090] 食品是最通常的需要保护以免于外部污染的材料。此外,各种材料必须被包装到屏障材料中以防止材料气味从包装逸出,导致重要的香氛从包装材料中显著损失,降低了产品价值。此外,食品气味容易透过各种包装材料,吸引昆虫和啮齿类有害动物。需要坚实屏障的重要气味包括源自于下述物质的气味:咖啡,即食谷类,冷冻比萨,可可或其他巧克力产品,肉汁和汤干料,小吃食品(例如马铃薯或玉米片、椒盐脆饼、薄脆饼干和爆米花),烘焙食品,黄油或黄油香氛,肉制品,特别是用于制造可微波加热纸容器中的微波爆米花的黄油或黄油香氛,水果和坚果等。干的宠物食品(例如狗和猫食品等)也可从本发明获益,因为防止讨厌的气味逸出到环境中——在商店和家中是重要的。

[0091] 在其他实施方式中,希望将特定气体保持在制品内,例如将氦气保持在气球内,或者将惰性气氛例如氮气或氩气保持在包装内(包括热镶嵌玻璃窗)。易于氧化的材料,例如反应性化学品,可被包装到其中环境气氛已被惰性气氛取代的容器中,并且本发明起到排除氧并保存包装内含物(包括惰性气氛)的作用。

[0092] 可使用许多施加方法将本发明的屏障涂层组合物施加到薄膜或其他制品上,所述方法包括Meyer棒;反向轮转影印和直接轮转影印方法;柔版印刷、狭缝挤压和喷雾方法;微凹印方法;辊涂方法,例如双辊敲打涂层方法,底部给料的三辊反涂层方法等;刀或刮刀涂布方法;模涂方法;浸涂方法;棒涂方法;及其组合,以及其他本技术领域公认的技术。当基材为薄膜或薄片时,涂层方法优选包含将屏障涂层组合物的溶液涂覆到基材表面上,接着

干燥所述溶液。在层压或挤出涂层期间的进一步加热促进涂层的进一步固化。涂层厚度可根据基材的种类和所期望的屏障性质而改变,并且在某些实施方式中,当干燥时,所述涂层厚度优选地为约10 μ m或更小,更优选地约1 μ m或更小。然而,不存在下限,并且在某些实施方式中,为了在某些实施方式中获得有效的气体屏障性质,所述厚度优选地为10nm或更大——50nm、100nm、200nm、500nm或更大。在某些实施方式中,涂层在连续施加线上以至少10米每分钟(30英尺每分钟)、优选地至少300米每分钟(900英尺每分钟)或更高的速度进行,以获得更好的经济效率。

[0093] 只要本发明的有益效果不受损,屏障涂层组合物可包含各种添加剂,例如紫外线吸收剂/阻断剂、着色剂、抗氧化剂、抗微生物剂、阻燃剂等。在某些优选实施方式中,这些添加剂的平均粒度在纳米范围内或更小(例如胶体铋阻燃剂;胶体银;纳米级二氧化钛和氧化锌UV屏障剂)。

[0094] 可以使用任何适合的UV吸收材料。这些材料包括钛、锆、铈的氧化物和掺杂锡的铈氧化物(例如,二氧化钛、二氧化锆、二氧化铈、铟锡氧化物)等。

[0095] 本发明包括其中涂层或薄膜随后与涂覆有密封剂聚合物的其他密封膜或挤出物层压的制品。密封剂可通过本领域已知的任何手段施加。密封剂可为一层,或者其可为多层。在某些实施方式中,密封剂优选地选自聚乙烯(包括线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯等)、聚丙烯和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EV乙酸酯)、聚乳酸(“PLA”)、聚羟基烷酸酯(“PHA”)或其掺混物。

[0096] 此外,覆层薄膜可以含有防潮屏障层或防潮涂层。可以利用任何适合的屏障或涂层材料。一种适合的涂层是基于丙烯酸酯的涂层。在某些实施方式中,这样的屏障层或涂层的使用可以保护本发明的涂层抵抗湿气并延长氧屏障层的寿命。这在结构薄膜具有相对不良的防潮性(例如PET或PLA)时是特别有价值的。应该指出,可以施加屏障物或层,以利用本发明的屏障涂层保护涂层抵抗包装外部存在的湿气,或保护涂层抵抗来自于潮湿或湿润包装内含物的湿气。因此,可以放置防潮屏障层使其位于涂层的“外侧”和/或“内侧”上。

[0097] 在某些实施方式中,防潮屏障层或涂层具有可密封树脂的单一网的结构,其可以在一个薄膜中起到基材(结构)和密封剂网两者的作用。目前商业化使用的材料包括BOPP、PE和PLA,它们都可以与可密封面一起使用。使用这些薄膜,本发明的涂层可以使用在包装外侧上,因此容易地暴露于高湿度环境条件。在高湿度下,不仅涂层的氧屏障性能会降低,而且涂层的基础载体树脂(聚乙烯醇)有时会变粘。防潮涂层能够维持氧阻挡层的完整性以及涂层的结构完整性。

[0098] 在某些实施方式中,层的排列方式(从包装外侧向包装内侧)包括但不限于:

[0099] —基础(结构)薄膜/防潮涂层/氧屏障涂层/密封膜;

[0100] —防潮涂层/氧屏障涂层/基础(结构)薄膜(密封剂侧可以朝向包装内部);或

[0101] —基础(结构)薄膜/氧屏障涂层/密封膜。

[0102] 由于平面本性和高的纵横比,蛭石比其他粘土更为优选。具体来说,优选的是已被改性成具有高的单个小板百分率的形式蛭石。这些蛭石小板优选的厚度为10至5,000埃,并具有10至50微米的表面维度(长度和/或宽度)和大于5,000的纵横比。蛭石单个小板的长度/宽度与厚度的高的纵横比,允许大量小板被保持在与涂层平面平行或几乎平行的位置,并允许大量小板在涂层薄层内紧密层叠,同时具有足够的宽度为横穿的分子例如氧形成曲

折路径。在涂层施加过程和涂层干燥过程中,聚合物涂层溶液内分散的蛭石小板的这种层叠平面排列方式得以维持。

[0103] 蛭石小板通过分离或剥离工艺来生产。蛭石剥离至高度单一的小板在本领域中是已知的,并且可以通过机械、热或化学手段来实现,如美国专利号3,325,340、4,885,330、5,102,464和5,326,500中所公开的。化学分散的蛭石产品可以从Specialty Vermiculite Corporation(以前的Grace)作为微晶蛭石和微晶分散体获得。微晶分散体是化学剥离的蛭石的水性分散体。本发明的一种优选实施方式使用微晶963蛭石。

[0104] 在某些实施方式中,本发明的涂层含有1至65重量%的蛭石,并且当在凹版涂布机或柔版印刷机上经受处理条件时,当使用标准的#2Zhan杯或Brookfield粘度计测量时,分散体的粘度变化不超过20%。

[0105] 适用于组合物的聚合物包括能够形成薄膜的聚合物。薄膜可通过将聚合物(或聚合物的溶液或悬液)铺开或展开到表面上并使其形成薄膜而形成。这样的薄膜在加热或不加热下均可形成。薄膜在用于聚合物的溶剂存在或不存在的条件下均可形成。用于制造涂层的聚合物(例如PVOH等)的粘度范围为1至200厘泊,优选地在3至65厘泊之间。

[0106] 本发明的聚合物可被递送到纯的或在溶液中的涂层组合物。在某些实施方式中,所述溶液为水性溶液。在其他实施方式中,可使用非水性溶剂。非水性溶剂包括醇类(例如甲醇、乙醇和异丙醇)、二甲亚砜、丙酮、甲乙酮(MEK)和烃类。

[0107] 在某些实施方式中,聚合物可以以乳液形式递送。氨酯聚合物是一个这样的实例。基于聚偏氯乙烯(PVDC)的有用乳液是另一个实例。还应该指出的,许多在整个本申请中提及的橡胶也可以乳液的形式递送,例如丁基、腈、SBR、表氯醇、氯丁二烯、丙烯酸橡胶等。在某些乳液中,固形物范围为从低百分率(通常为百分之几)到更常见的高达55-60重量%的高百分率。在某些实施方式中,PVDC为55-60重量%,并且氨酯为30+重量%。在这些情况的每种之中,所述溶液可以被稀释(在某些情况下降低到5-10重量%),以使涂层的操作和施加最佳。

[0108] 虽然种类繁多的聚合物均可用于涂层中,但其屏障性质将随着组成而变化。应该指出,从具有良好屏障性能且不含本发明涂层的聚合物开始,通常将屏障性能提高几个数量级。然而,如果树脂本身不是优良的屏障物,则所述屏障性能将不会改善这么多。

[0109] 本发明可使用能够形成具有所需性质的薄膜的任何聚合物。一些优选的聚合物包括多羟基聚合物、氨酯和橡胶。适合的多羟基聚合物包括聚乙烯醇(PVOH)和乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)及其掺混物。一种优选的PVOH是性质上比低水解PVOH具有更高结晶性的高水解PVOH。高水解PVOH具有更高的结晶性并因此在较高的相对湿度水平下具有更好的完整性(被定义为对更好的抗气体透过性)。

[0110] PVOH通常通过水解聚乙酸乙烯酯而产生。在该反应中,聚乙酸乙烯酯的乙酸根基团通过水解反应被醇基团置换。被置换的乙酸根基团越多,PVOH树脂的水解越大。例如,在95%水解的PVOH树脂中,约5%的乙酸根基团保持不变。同样地,在99%水解的PVOH树脂中,约1%的乙酸根基团保持不变。在本发明中,可使用各种水解度的PVOH。在某些情况下,水解度大于或等于90%、95%或99%。

[0111] 可使用具有所需性质的任何天然或合成橡胶。适合的橡胶包括聚氯丁二烯、丁基橡胶、丙烯酸橡胶和丁腈橡胶。其他合成橡胶包括衍生自异戊二烯、丁二烯、SBR(苯乙烯/丁

二烯橡胶)、异丁烯/异戊二烯和EPDM(乙烯/丙烯/丁二烯)的那些橡胶。

[0112] 氨基酯聚合物对于本领域技术人员来说是公知的。适合的氨基酯聚合物包括易于形成水性分散体的那些氨基酯聚合物。

[0113] 含氨基酯的聚合物包括通过本领域中已知的技术制造的聚氨酯。在某些实施方式中,多异氰酸酯化合物(芳香族和脂族)与具有两个或更多个反应性末端氢原子的化合物进行反应。在某些实施方式中,所述异氰酸酯是二异氰酸酯。在某些实施方式中,三官能或更高的异氰酸酯可单独使用或在与二异氰酸酯的混合物中使用。在某些实施方式中,脂族异氰酸酯是优选的。

[0114] 带有反应性末端氢的适合化合物包括多元醇,例如聚乙二醇、聚丙二醇或聚酯多元醇。这些化合物可在存在或不存在催化剂的情况下与异氰酸酯化合物进行反应。

[0115] 在某些实施方式中,氨基甲酸酯可具有与其附连以促进水相容性的极性位点。这样的位点包括羧酸基、醚基、磺酸基、铈基、巯基和铵基。参见例如PCT专利申请号W098/03860。

[0116] 在某些实施方式中,聚合物可在原位形成。例如,可通过使多异氰酸酯与适合的化合物反应以形成氨基甲酸酯键,来制造氨基甲酸酯。这样的组合物可用于各种最终用途,例如胶粘剂(例如双组分胶粘剂)。

[0117] 聚酯聚合物对于本领域技术人员来说是公知的。适合的聚酯聚合物包括易于形成水性分散体的聚酯聚合物。含聚酯聚合物包括通过本领域已知技术制造的聚酯聚合物。在某些实施方式中,聚酯可具有与其附连以促进水相容性的极性位点。这样的位点包括羧酸基、醚基、磺酸基、铈基和巯基。

[0118] 在某些优选实施方式中,所述聚合物可被交联。可以使用提供所需性质的任何合适的交联剂。交联剂的实例包括乙二醛(例如,来自Clariant Corporation的Glyoxal40L)、环脲乙二醛缩合物(例如,SunRez700。在某些实施方式中,交联剂的量以能够形成薄膜的聚合物的重量计为0.1至50%。参见美国专利号5,496,649和6,444,750。

[0119] 在某些实施方式中,涂层组合物包含水性分散体。在某些实施方式中,固形物的重量%为0.5-10%。在其他实施方式中,固形物的重量%为3-8%或4-6%。

[0120] 本发明通过以下仅为示例性而非限制性的实施例进行说明。

[0121] 旋转试验-定义:本文描述的试验方法被称为“旋转试验”或简称“试验”。试验所需的装置是具有锥形壁的10盎司塑料杯。杯子直径在底部处约为2英寸,在顶部处为3英寸,高度约为4英寸。将液体涂料置于杯子中并剧烈旋转10分钟,同时将指尖置于杯子顶部处。旋转速度为每分钟120转。置于杯子中的液体量在50至75克之间。

[0122] 当塑料杯中的液体剧烈旋转时,蛭石小板处于其单一化形式。薄且重量轻的小板被捕获在液体的旋转图案中,它们的表面平行于旋转的液体排列。由于小板的长度和宽度为10至30微米,相当宽,因此它们大得足以反射光并显得闪亮。闪耀或闪亮的反射在视觉上确定了液体的旋转图案。

[0123] 如果小板团聚,则液体变粘,类似于布丁。在最糟情况下,液体显得絮凝并具有与苹果酱非常相同的结节。闪亮的旋转图案停止。

[0124] 实施例1

[0125] 通过在80℃下将193.6千克Elvanol 70-62(Elvanol是DuPont的注册商标)溶解在

2914.5千克去离子水中,制备浓度为6.5%的聚乙烯醇(PVOH)批料。向预加热的水加入PVOH,并在添加期间剧烈搅拌。以Elvanol加水的重量的0.3%或9千克,向混合物加入对羟基苯甲酸甲酯。在所有PVOH和对羟基苯甲酸甲酯溶解之前,将溶液搅拌并加热过夜。随后将溶液冷却,并通过承载在不锈钢筛上的干酪包布过滤,以除去固体杂质。使用手持式折射计检查浓度,并将溶解步骤期间蒸发的水考虑在内进行调整。将蒸发掉的水用去离子水顶替,使得折射计读数为7.5BRIX(根据BRIX读数与浓度的已知关系,7.5BRIX的读数对应于水中6.5%的PVOH固形物浓度)。

[0126] 在10盎司塑料杯中制备溶液。在杯子中放置26.1克去离子水。另外加入2.9克异丙醇,并将内含物混合。接下来,加入30.9克6.5%PVOH(如上所述)并充分混合。加入另外克数的Glyoxal40L(Glyoxal40L是Clariant用于乙二醛的产品名称)。最后,向杯子加入3.3克Microlite963,并将混合物搅拌5秒(Microlite是W.R.Grace&Co.-Conn.的商标,并且Microlite963是蛭石在水中的7.5重量%的悬液)。观察粒子的旋转图案,其指示小板在液体运动平面内的排列。作为小板反射来自于上方的光的结果,出现闪耀或闪亮的反射。

[0127] 按照上面的定义对混合物进行“旋转试验”。在旋转6.5分钟后,粒子的图案和闪耀或闪亮的反射不再可见。混合物的粘度增加。

[0128] 实施例2

[0129] 在10盎司塑料杯中制备溶液。在杯子中放置26.1克去离子水。另外加入2.9克异丙醇,并将内含物混合。向这种混合物加入0.3克氢氧化锂并将内含物混合物直至颗粒完全溶解。接下来,加入30.9克6.5%PVOH(如上所述)并充分混合。加入另外克数的Glyoxal40L(Glyoxal40L是Clariant用于乙二醛的产品名称)。最后,向杯子加入3.3克Microlite963,并将混合物搅拌5秒(Microlite是W.R.Grace&Co.-Conn.的商标,并且Microlite963是蛭石在水中的7.5重量%的悬液)。观察粒子的旋转图案,其指示小板在液体运动平面内的排列。作为小板反射来自于上方的光的结果,出现闪耀。

[0130] 按照上面的定义对混合物进行“旋转试验”。在旋转10分钟后,粒子的图案和闪亮的光反射仍然存在。

[0131] 实施例3-11

[0132] 按照实施例2制备混合物,用表1中列出的加工助剂代替氢氧化锂一水合物。按照上面的定义对混合物进行“旋转试验”。在10分钟后,Microlite963粒子的旋转图案和闪亮的光反射仍然存在。

[0133] 表1

[0134]

实施例号	系统	来源	添加量
3	氢氧化锂一水合物	Spectrum Chemical	0.3 克
4	柠檬酸锂	Spectrum Chemical	0.3 克
5	异抗坏血酸锂	1.47 克 LiOH (Spectrum) + 0.2 克异抗坏血酸	1.67 克
6	硬脂酸锂	3.5 克硬脂酸 + 0.29 克 LiOH 在 100 gms DI 水中	0.9 克
7	氨	家用氨	0.7 克
8	吗啉	Spectrum Chemical	0.2 克
9	吗啉油酸盐	20 克吗啉 + 6.7 克油酸	0.3 克
10	正丁胺	Spectrum Chemical	0.3 克

[0135] 完成了一系列试验已确定表1中列出的用于蛭石粘土小板的稳定剂中的三种的有效下限。下面的实施例可以应用于任何稳定剂。方法是迭代测定方法。

[0136] 实施例11-23

[0137] 筛查柠檬酸锂、正丁胺和吗啉的一系列浓度对旋转试验的判据的效率,以确定维持蛭石小板单一性所需的每种稳定剂浓度的有效性下限。

[0138] 如下制备溶液。在1升瓶子中放置261克去离子水。加入另外29克异丙醇并将内含物混合。接下来,加入309克6.5%PV0H(如上所述)并充分混合。加入另外10克Glyoxal40L。

[0139] 向20.4克上面描述的溶液加入表2中列出的每种分散剂,并将内含物充分混合物。最后,向杯子加入1.1克Microlite963,并将混合物搅拌5秒。对混合物进行旋转试验。为每种筛查的浓度记录旋转图案和蛭石粘土小板的闪亮光反射保持不变的时间长度。通过比较粘土小板的闪亮反射和旋转图案保留的时间的迭代方法来确定有效浓度的下限;10分钟的时间被认为适合于在商业化轮转影印涂布机或柔版印刷机上施加涂层期间有效地维持小板单一性。

[0140] 表2

[0141]

实施例号	系统	添加量	失去旋转图案的时间
11	柠檬酸锂	0.1克	10+分钟
12	柠檬酸锂	0.02克	10+分钟
13	柠檬酸锂	0.004克	10分钟
14	正丁胺	0.1克	10+分钟
15	正丁胺	0.01克	10+分钟
16	正丁胺	0.001克	10+分钟

17	正丁胺	0.0001克	4+分钟
18	正丁胺	0.0005克	9分钟
19	吗啉	0.1克	10+分钟
20	吗啉	0.01克	10+分钟
21	吗啉	0.001克	9分钟
22	吗啉	0.0001克	6.5分钟
23	吗啉	0.005克	10+分钟

[0142] 效率下限被描述为旋转图案维持至少10分钟时的浓度。对于柠檬酸锂来说,与1.1克Microlite963组合使用时浓度下限为0.004克。由于柠檬酸锂中的 Li^+ 离子浓度为7.3835%并且Microlite963中蛭石小板的浓度为7.5%,这种添加水平代表了0.0036的 Li^+ 离子与蛭石小板(干燥)比率。在某些实施方式中,锂阳离子与蛭石小板(干重)的重量比为至少0.0036。

[0143] 对于正丁胺来说,与1.1克Microlite963组合使用时浓度下限为0.001克。这种添加水平代表了0.012的正丁胺与蛭石小板(干燥)比率。在某些实施方式中,正丁胺与蛭石小板(干重)的重量比为至少0.012。

[0144] 对于吗啉来说,与1.1克Microlite963组合使用时浓度下限为0.005克。这种添加水平代表了0.061的吗啉与蛭石小板(干燥)比率。在某些实施方式中,吗啉与蛭石小板(干重)的重量比为至少0.061。

[0145] 在某些实施方式中,化学稳定剂与蛭石小板(干重)的重量比为至少0.0036、0.012或0.0061。

[0146] 实施例24-35

[0147] 按照实施例2制备混合物,用表3中列出的潜在稳定剂代替氢氧化锂。按照上面的定义对混合物进行“旋转试验”。对于任何候选物来说,Microlite963粒子的旋转图案和闪亮光反射没有持续10分钟。伴随列出的每种候选物,注出了旋转图案开始消失时的时间。

[0148] 表3

[0149]	实施 例号	系统	来源	添加量	失去旋转图 案的时间
	26	柠檬酸	Spectrum Chemical	0.3 克	3.5 分钟
	27	柠檬酸钠	Spectrum Chemical	0.9 克	0.5 分钟
	28	柠檬酸钾	Spectrum Chemical	0.3 克	添加后即刻
	29	柠檬酸镁	Spectrum Chemical	0.3 克	添加后即刻
	30	柠檬酸钙	Spectrum Chemical	0.3 克	添加后即刻
	31	EDTA 二钠钙	Spectrum Chemical	0.3 克	添加后即刻
	32	硬脂酸	Spectrum Chemical	0.3 克	3 分钟
	33	异抗坏血酸	Spectrum Chemical	0.5 克	6 分钟
	34	异抗坏血酸钠	Spectrum Chemical	1.8 克	添加后即刻
	35	月桂基硫酸钠	Spectrum Chemical	0.2 克	1.5 分钟
	36	苯胺	Spectrum Chemical	0.3 克	6 分钟
37	正辛胺	Spectrum Chemical	0.3 克	添加后即刻	

[0150] 实施例38-40

[0151] 按照实施例1制备混合物。将这些混合物旋转,并且小板团集。向每种这些混合物添加表4中列出的分散剂。在每种情况下,旋转图案和闪耀重新出现,表明Microlite963小板的团集的逆转。将溶液继续旋转10分钟,旋转图案和闪耀保留,并且与旋转之前的起始溶液的质量相当。

[0152] 表4

[0153]

实施例号	系统	来源	添加量
38	氢氧化锂	Spectrum Chemical	0.3克
39	柠檬酸锂	Spectrum Chemical	0.3克
40	吗啉油酸盐	20克吗啉+6.7克油酸	0.3克

[0154] 实施例41

[0155] 在10盎司塑料杯中制备溶液。在杯子中放置35克去离子水。加入另外2.9克异丙醇,并将内含物混合。向内含物加入十分之三克(0.3克)柠檬酸锂并混合直至其溶解。接下来,加入6.5克Hydro-Rez1300D磺基聚酯聚合物分散体(30%固形物)并充分混合(Hydro-Rez是Hexion Specialty Chemicals的产品)。最后,向杯子加入3.3克Microlite963并混合5秒。Microlite963中的干蛭石与树脂固形物之比为12.5%,与实施例1中制备的溶液的比率相同。并且固形物总百分数也与实施例1中的水平相同。观察粒子的旋转图案,其指示小板在液体运动平面中的排列。作为小板表面反射来自于上方的光的结果,在液体表面上出现闪耀。

[0156] 按照上面的定义对混合物进行“旋转试验”。在旋转10分钟后,混合物保持不变。

[0157] 实施例42

[0158] 在10盎司塑料杯中制备溶液。在杯子中放置35克去离子水。加入另外2.9克异丙醇,并将内含物混合。接下来,加入6.5克Hydro-Rez1300D磺基聚酯聚合物分散体(30%固形物)并充分混合(Hydro-Rez是Hexion Specialty Chemicals的产品)。最后,向杯子加入3.3克Microlite963并混合5秒。观察粒子的旋转图案,其指示小板在液体运动平面中的排列。作为小板表面反射来自于上方的光的结果,在液体表面上出现闪耀。

[0159] 按照上面的定义对混合物进行“旋转试验”。在旋转2分钟后,随着小板团聚,溶液变粘,旋转图案消失并且出现固形物的软结节。

[0160] 然后向混合物加入十分之三(0.3)克柠檬酸锂。在2分钟内,溶液的粘度降低,原始的旋转图案重新出现,并且来自于小板反射的闪耀也重新出现。将溶液继续旋转10分钟,溶液的外观或粘度没有变化。

[0161] 实施例43

[0162] 将十(10)克细粒度蛭石(FPSV)混合在100克去离子水中。(FPSV是W.R.Grace&Co.-Connecticut的产品名,其是熔炉膨胀并机械单一化的蛭石)。向该溶液加入10克柠檬酸锂。将该溶液用磁力搅拌器搅拌36小时。将溶液标为“FPSV-a”。

[0163] 使用FPSV制备不含柠檬酸锂的类似溶液;将溶液混合直至FPSV充分掺混到去离子水中,并标为“FPSV-b”。将溶液用磁力搅拌器搅拌36小时。

[0164] 如下所述在两个10盎司杯子中混合两份一致的溶液。在每个杯子中放置26.1克去离子水。加入另外2.9克异丙醇,并将内含物混合。接下来,加入30.9克6.5%PVOH(如实施例1中所制备)并充分混合。向每个杯子加入一(1)克Glyoxal40L。最后,在第一个杯子中加入2.5克FPSV-a,并在第二个杯子中加入2.5克FPSV-b。

[0165] 按照实施例4,使用柠檬酸锂和Microlite963制备第三种溶液。

[0166] 将三种溶液中的每种按照旋转试验旋转10分钟。在旋转试验期间和之后,在所有三种溶液中看到旋转图案,但是只有使用Microlite963制造的样品表现出闪耀或闪亮的来自于上方的光反射。

[0167] 实施例44

[0168] 将FPSV-a和FPSV-b溶液(参见实施例43)静置沉积2小时。在含有这些溶液的杯子底上看到滤饼,并且在每个滤饼上方留有液体。液体不透亮,表明在液体中存在残留的未沉积的蛭石粒子。在每种情况下观察到的滤饼的量不同:在FPSV-b(未添加柠檬酸锂)中比在FPSV-a(含有柠檬酸锂的溶液)中观察到更多滤饼。

[0169] 倾析出FPSV-a和FPSV-b中的液体,从每种溶液留下滤饼。在每种溶液中看到旋转图案和闪耀或闪亮的反射。FPSV-a中的闪亮反射比在FPSV-b中更普遍。

[0170] 测量FPSV-a和FPSV-b各自的固形物百分数。对小的金属一次性杯子称重;向杯子加入溶液并再次称重。将含有溶液的杯子置于350°F烤箱中并使液体蒸发。对含有干燥蛭石的杯子再次称重。计算每种溶液的固形物百分数。从FPSV-a倾析的溶液含有3.125%固形物,而从FPSV-b倾析的溶液含有0.955%固形物,表明向FPSV-a添加柠檬酸锂将蛭石小板进一步剥离在该FPSV溶液中。

[0171] 如下所述对两种倾析的FPSV溶液进行进一步配制。在每种情况下,蛭石与树脂之比为12.5%,固形物总百分率为4.5%。

[0172] 在10盎司杯子中放置17.0克去离子水。加入另外2.5克异丙醇,并将内含物混合。

接下来,加入30.9克的6.5%PV0H(如实施例1中所述)并充分混合。向杯子加入一(1)克Glyoxal40L。最后,加入8.0克从FPSV-a倾析出的溶液并混合。进行旋转试验。一开始,在溶液表面上观察到闪亮反射,与在上面实施例2中使用Microlite963制造的溶液的反射相当。在10分钟或继续旋转后,旋转图案和闪亮反射保留。

[0173] 在10盎司杯子中放置1.6克异丙醇。接下来,加入30.9克的6.5%PV0H(如实施例1中所述)并充分混合。向杯子加入一(1)克Glyoxal40L。最后,加入26.2克从FPSV-b倾析出的溶液并混合。进行旋转试验。一开始,在溶液表面上观察到闪亮反射,与在上面实施例2中使用Microlite963制造的溶液的反射相当。在2.5分钟或继续旋转后,旋转图案和闪亮反射开始消失,到6分钟时,旋转图案和闪亮反射消失。向该溶液加入0.2克柠檬酸锂。将溶液旋转,当该溶液混合时首次观察到的闪亮反射重新出现。

[0174] 从含有FPSV-a和FPSV-b的两种溶液制备薄膜。这些薄膜使用#15Meyer棒在48号规格的PET薄膜上拉制。在拉制后,使用吹风机将薄膜干燥。此外,使用在实施例2中制备的含有Microlite963的涂料以类似方式拉制薄膜。比较薄膜的澄清度并进一步评估氧透过率(OTR)。使用基于FPSV-a和Microlite的溶液拉制的薄膜具有相似的澄清度水平,而从基于FPSV-b的溶液拉制的薄膜是浑浊的。三种薄膜的OTR相似,为 $0.02\text{cc}/100\text{in}^2\text{-天-atm}$ 。

[0175] 本实施例中的旋转试验和薄膜澄清度的结果进一步表明柠檬酸锂将FPSV溶液进一步剥离成单一化蛭石小板,其程度与Microlite963的剥离类似。

[0176] 实施例45

[0177] 在55加仑塑料桶中放置100磅去离子水。另外,向去离子水加入下列组分和重量,并在添加每种组分后进行剧烈机械搅拌:26.5克DeeFo PI40消泡剂(DeeFo是Munzing Chemie的注册商标);11.1磅异丙醇;118.4磅如实施例1中所描述的6.5%固形物的Elvanol70-62溶液;3.83磅Glyoxal40L。最后,在轻柔搅拌下向混合物加入12.6磅Microlite963。没有添加用于蛭石的稳定剂。使用#2Zhan杯测量混合物的粘度。所述粘度经测量为23.2秒。

[0178] 将制备的溶液的内含物置于使用在PSi SC1000、64英寸宽的直接轮转影印机上的涂料盘中。具有150线每英寸和10bcm(十亿立方微米每平方英寸)的小室体积的网纹辊筒在涂料盘中转动;使用金属刮浆刀从辊筒清除过量涂料。然后将该涂料以0.25微米的干燥厚度施加到48号规格的PET柔性薄膜。在该施加过程中,盘中的涂料具有闪耀,正如在上面的旋转试验的定义中所描述的。

[0179] 将涂料从涂料盘取出到用于制备溶液的55加仑桶中。对混合物施加121/2分钟的剧烈机械搅拌。混合后,溶液变稠。所述溶液没有闪耀;相反,它显得具有苹果酱的稠度。使用#2Zhan杯,该溶液的粘度为27.5秒。

[0180] 将该溶液放回到PSi直接轮转影印机的涂料盘中,并涂布另外的PET薄膜。

[0181] 从两次运行(剧烈搅拌之前和之后)中的每次运行制备的薄膜的氧透过率(OTR)的比较显示,OTR从机械剪切前的 $0.02\text{cc}/100\text{in}^2$ (在1个大气压和23℃下每24小时)增加到机械搅拌后的 $1.1\text{cc}/100\text{in}^2$,屏障性损失超过1个数量级或 $10^{1.74}$ 。

[0182] 实施例46

[0183] 在55加仑塑料桶中放置100磅去离子水。另外,向去离子水加入下列组分和重量,并在添加每种组分后进行剧烈机械搅拌:26.5克DeeFo PI40消泡剂(DeeFo是Munzing

Chemie的注册商标);11.1磅异丙醇;250克氢氧化锂一水合物稳定剂;118.4磅如实施例1中所描述的6.5%固形物的Elvanol70-62溶液;3.83磅Glyoxal40L。最后,在轻柔搅拌下向混合物加入12.6磅Microlite963。使用#2Zhan杯测量混合物的粘度。所述粘度经测量为23.9秒。

[0184] 将制备的溶液的内含物置于使用在PSi SC1000、64英寸宽的直接轮转影印机上的涂料盘中。具有150线每英寸和10bcm(十亿立方微米每平方英寸)的小室体积的网纹辊筒在涂料盘中转动;使用金属刮浆刀从辊筒清除过量涂料。然后将该涂料以0.25微米的干燥厚度施加到48号规格的PET柔性薄膜。在该施加过程中,盘中的涂料具有闪耀,正如在上面的旋转试验的定义中所描述的。

[0185] 将涂料从涂料盘取出到用于制备涂料溶液的55加仑桶中。对混合物施加101/2分钟的剧烈机械搅拌。混合后,溶液显得未改变,并且溶液继续维持其原始旋转图案和闪耀。使用#2Zhan杯,该溶液的粘度为25.6秒。

[0186] 将该溶液放回到PSi直接轮转影印机的涂料盘中,并涂布另外的PET薄膜。

[0187] 测量从两次运行(剧烈搅拌之前和之后)中的每次运行制备的薄膜的氧透过率(OTR),其保持不变,为0.02cc/100in²(在1个大气压和23℃下每24小时)。

[0188] 实施例47

[0189] 用基于丙烯酸的防潮涂料涂布48号规格PET薄膜。将涂料用#3Meyer棒施加至约1微米的干燥涂层厚度。使用#3Meyer棒将MICAA131X底漆施加到防潮涂层顶上,直至0.05微米的干燥涂层厚度。按照主题应用的实施例3制备NanoSeal氧屏障涂料。使用#15Meyer棒将该涂料施加到底层顶上,直至1.8微米的干燥涂层厚度。制备不含基于丙烯酸的防潮涂层的类似覆层薄膜。使用来自于Illinois Instruments的8001型渗透测试剂测量氧透过率(OTR)。将薄膜放置在机器上,使PET薄膜朝向发射氧气的一侧并使NanoSeal氧屏障涂层朝向发射氮气的一侧。在表5中列出了各种条件的结果。

[0190] 表5

[0191]

样品	温度	氧气相对湿度, %	氮气相对湿度, %	氧屏障性, cc/100in ² /天-atm
不含基于丙烯酸的防潮涂层	23℃	0	0	0.035
		65	0	0.045
		75	0	0.180
		85	0	>2.0
含有基于丙烯酸的防潮涂层	23℃	0	0	0.035
		65	0	0.035
		75	0	0.063
		85	0	0.110

[0192] 实施例48

[0193] 将122号规格的AET CHZ BOPP这种一侧可密封、一侧火焰处理的薄膜,在PSi SC1000、64英寸宽的直接轮转影印机上用MICA A131X涂布在火焰处理的侧面上,直至每平方米0.02克的涂层厚度。将按照实施例3制备的NanoSeal氧屏障涂料施加在底漆顶上直至约每平方米0.32克的涂层厚度,并在NanoSeal涂层顶上施加基于丙烯酸防潮涂料,直至约每平方米0.45克的厚度。制备不含基于丙烯酸的防潮涂层的类似薄膜。使用来自于Illinois Instruments的8001型渗透测试剂测量氧透过率(OTR)。将薄膜放置在机器上,使基于丙烯酸的防潮涂层一侧或NanoSeal一侧朝向发射氧气的一侧,并使BOPP可密封一侧朝向发射氮气的一侧。在表6中列出了各种条件的结果。

[0194] 表6

[0195]

样品	温度	氧气相对湿度, %	氮气相对湿度, %	氧屏障性, cc/100in ² /天-atm
不含基于丙烯酸的防潮涂层	13℃	0	0	0.35
		65	0	>4.0
含有基于丙烯酸的防潮涂层	13℃	0	0	0.35
		65	0	0.65

[0196] 尽管本发明已参考优选的实施方式进行描述,但本领域技术人员应当理解,在不背离本发明的范围之下,可对本发明进行各种改变并且可用等同物代替其要素。另外,在不背离本发明的基本范围之下,可对本发明进行许多修改以使特定的情况或材料适应本发明的教示。因此,宗旨是本发明不限于作为实施本发明所考虑的最佳方式而公开的具体实施方式,而是本发明将包括落入权利要求书范围内的所有实施方式。

[0197] 实施例49

[0198] 通过在190至205°F下将100磅Celvol® 107 (Celvol是Celanese Corporation的商标)溶解在900磅去离子水中,制备一批浓度为9.565%的PVOH。以Celvol重量的0.1%或0.1磅的量向混合物加入对羟基苯甲酸甲酯,以防止微生物形成。在所有的PVOH和对羟基苯甲酸甲酯溶解前,将所述溶液加热45分钟。随后将溶液冷却并通过80目筛网过滤以移除固体杂质。使用手持式折射计检查浓度,并将溶解步骤期间蒸发的水分考虑在内以调整浓度。用去离子水代替被蒸发的水,以使折射计读数为11.0BRIX (基于PVOH浓度=1.15×BRIX的已知的BRIX读数与浓度的关系,11.0BRIX的读数对应于9.565%的PVOH浓度)。

[0199] 通过将6437克的9.565%PVOH溶液与9603克去离子水混合来制备涂料母料。向该混合物进一步添加来自于Clariant Corporation的797克Glyoxal40 (Glyoxal40L为Clariant用于乙二醛的产品名称)。将该混合物轻柔搅拌20秒。将该母料放置到5加仑的容器中并将其与包含1加仑 Microlite® 963 (Microlite是W.R.Grace&Co.-Conn.的商标,并且Microlite963为蛭石在水中的7.5重量%的悬液)的分开容器一起运输到生产设施。

[0200] 一旦位于生产设施处,将5加仑容器的母料和1992.5克粘土小板混合在一起,并放置到紧邻机器宽度为57英寸的Dri-Tec水基涂布层压机的贮液器中。使用隔膜泵将贮液器

中的涂料泵到盘中,在所述盘中将140线的网纹辊筒部分浸没到涂料中。施加于辊筒的刮浆刀在辊筒上维持正确量的涂料,以将其转移到用电晕处理器处理到50+达因-cm的37英寸宽的48号规格PET薄膜。将涂料以每分钟450英尺的机器速度施加到PET薄膜。使用与薄膜方向相反旋转的平滑辊来涂料在薄膜上的均匀性。使用在240°F下运行的25-英尺干燥机对涂层进行干燥。使用干燥涂层的1.2g/cc的计算密度,测量出得到的涂层重量为每100cm²0.0034克,或厚度为0.27微米。

[0201] 然后使用Nordmechanica Super Simplex无溶剂层压机将涂层的PET薄膜层压到1.6mil的流延聚丙烯(CPP)密封膜上。使用的胶粘剂是Tyce17668/7276,一种来自于Liofol的双组份无溶剂氨酯。(Liofol是Henkel Corporation的分部)。

[0202] 随后将完成的层压屏障薄膜使用脉冲热封机形成为6英寸乘6英寸的袋子。

[0203] 然后将这些袋子分开地装填各种香草和调料,包括完整丁香、碎丁香、肉桂、胡椒薄荷和桔皮粉,然后使用脉冲热封机热密封。将袋子置于104°F (40°C)的加热室中90天。将每种袋子置于-10°F (-23°C)冰箱中用作对照。在老化周期开始后以每30天的间隔,从烘箱和冰箱中取出每种几个包装,并由专业味道测试员对滋味和香味进行主观测试。在90天的储存周期内,在每个时间间隔都没有注意到差别。

[0204] 在90天的储存周期结束时,使用蒸汽挥发油(SVO)方法,按照ASTA试验方法5.0来分析完整丁香、碎丁香、肉桂和胡椒薄荷样品。在该时间间隔处捕集的油的量在测试方法的一个(1)百分点的实验误差范围内。参见表7。根据这些结果得出老化样品尚未损失任何挥发油的结论。这一结果与使用由纸/聚乙烯薄膜/箔/聚乙烯薄膜构成的标准包装构造的结果相当,其中所述0.0003英寸的箔是屏障组分。在高温下,在90天的储存期内,没有屏障层时挥发油的预期损失相当大,为25%至50%。

[0205] 表7.SVO结果(%)

[0206]

样品/时间	0	3周	11周
丁香,完整的	18.3	17.5	17.5
丁香,磨碎的	18.0	18.0	18.0
肉桂	4.0	4.0	4.0
胡椒薄荷	2.9	2.6	2.3

[0207] 实施例50

[0208] 如下所述制造屏障涂料配方。在55加仑塑料桶中放置49.3千克去离子水。另外,向去离子水加入下列组分和重量,并在每种组分添加后进行剧烈机械搅拌:47.9克DeeFo PI40消泡剂;8.6千克异丙醇;和450克氢氧化锂一水合物稳定剂。将混合物搅拌1小时,直至氢氧化锂一水合物稳定剂溶解。接下来,向上面描述的去离子水/IPA/等的溶液缓慢加入用3重量%的Elvanol稳定化的115.9磅Elvanol 190-501的0.25%固形物溶液,并利用缓慢搅拌充分混合10分钟。最后,向混合物缓慢加入5.8千克Glyoxal 40L,并缓慢搅拌10分钟。最后,在轻柔搅拌下向混合物加入11.3千克Microlite 963。使用#2 Zhan杯测量混合物的粘度。粘度为28秒。

[0209] 将制备的溶液的内含物置于Windmoeller&Hoelscher (W&H) Miraflex 8台柔版印刷机的4号8号台中。在印刷机的1号台中放置来自于MICA Corporation, Shelton,

Connecticut的A131X PEI底漆涂料。并将上面描述的屏障涂料置于4和8号台中。将来自于Inteplast Corporation的双轴取向聚丙烯BA18薄膜运行通过带有电晕预处理的涂布机，并测量得到的底漆和屏障涂层的涂层重量。底漆的干涂层重量经测量为0.05克每平方米，屏障涂层的累计干涂层重量经测量为0.38克每平方米。

[0210] 覆层薄膜的氧透过率(OTR)为0.23cc/100in²(在1个大气压和23℃下每24小时)。

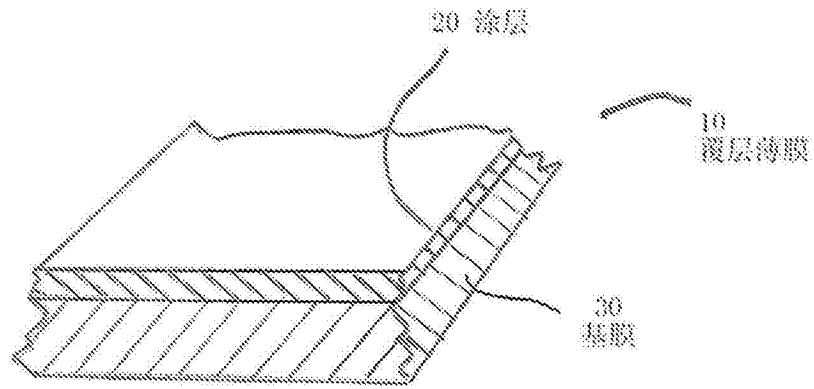


图1