

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D21H 27/10

D21H 19/24

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193948.9

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1083512C

[22] 申请日 1997.2.20 [24] 颁证日 2002.4.24

[21] 申请号 97193948.9

[30] 优先权

[32] 1996.2.20 [33] US [31] 08/603,337

[86] 国际申请 PCT/US97/02580 1997.2.20

[87] 国际公布 WO97/33044 英 1997.9.12

[85] 进入国家阶段日期 1998.10.20

[73] 专利权人 瑟尔里辛技术公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 W·E·乌德 N·J·贝维尔森

[56] 参考文献

EP454910 1991.11.6 B01D15/08

EPJP3-100065 1991.4.25 C08J5/00

JP3-100065 1991.4.25 C08J5/00

JP63-218063 1988.9.12 B65D65/38

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

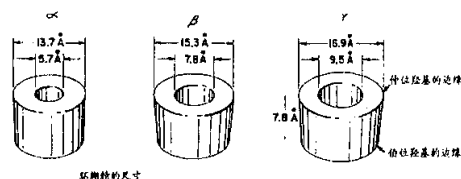
代理人 王景朝 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 40 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 具有污染物阻挡层或捕集层的纤维素质纸幅

[57] 摘要

一种具有阻挡性或捕集性的刚性或半刚性纤维素质片材。该片材包括一层无规取向的纤维素质纤维层,和一层被用作来自纤维素质材料层的污染物的阻挡层或捕集层的层或涂层。该层包含有效渗透物吸收量的环糊精化合物。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种在渗透物或污染物存在下具有改进的阻挡性或捕集性的非织造的纤维素质纤维纸幅，该纸幅包括：

- 5 (a) 一个包含连续排列的无规取向纤维素质纤维的层；和
 (b) 一个包含环糊精化合物的层；

其特征在于，该环糊精层具有有效渗透物吸收量的环糊精化合物，该环糊精化合物基本上不含包合配合物，并能够用作来自周围环境的渗透物的阻挡层。

10 2. 根据权利要求 1 的纸幅，其中环糊精化合物包括具有至少一个使得环糊精与纸幅相容的侧基部分或取代基的环糊精化合物。

3. 根据权利要求 2 的纸幅，其中环糊精化合物在环糊精伯位碳原子上含有至少一个取代基。

15 4. 根据权利要求 1 的纸幅，其中环糊精包括 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精或其混合物。

5. 根据权利要求 2 的纸幅，其中环糊精包括 α -环糊精、 β -环糊精、 γ -环糊精或其混合物。

6. 根据权利要求 1 的纸幅，其中该层包含约 0.01-10 重量%的环糊精。

20 7. 根据权利要求 1 的纸幅，其中包含环糊精化合物的层为涂料层。

8. 根据权利要求 1 的纸幅，其中包含环糊精化合物的层为层压薄膜层。

9. 根据权利要求 1 的纸幅，其中环糊精为酰化的环糊精化合物。

25 10. 一种在渗透物存在下具有改进的阻挡或捕集性能的非织造纤维素质纤维纸幅，该纸幅包括：

(a) 一个厚度为 0.25mm 或更小的包含连续排列的无规取向纤维素质纤维的第一层；和

(b) 一个被层压在第一层上的第二层，第二层包含热塑性成膜聚合物和一种改性环糊精化合物；

30 其特征在于第二层具有有效渗透物吸收量的改性环糊精，该改性环糊精化合物具有使得该化合物在热塑性聚合物中相容的取代基，改性糊精化合物基本上不含包合配合物并能够被用作来自周围环境的渗透物通过的阻挡层。

11. 根据权利要求 10 的纸幅，其中该层压物包括柔性的层压物。

12. 根据权利要求 10 的纸幅，其中改性环糊精化合物包括乙酰化环糊精化合物。

13. 根据权利要求 10 的纸幅，其中改性环糊精化合物包括具有硅氧烷取代基的环糊精。

14. 根据权利要求 10 的纸幅，其中存在于第二层中的环糊精的浓度基于溶剂基分散液组合物中的固体总量为 0.01-10 重量%。

15. 根据权利要求 10 的纸幅，其中热塑性成膜聚合物包括含乙烯的均聚物。

16. 根据权利要求 15 的纸幅，其中含乙烯的聚合物包括共聚物。

17. 根据权利要求 10 的纸幅，其中热塑性成膜聚合物包括含氯乙烯的聚合物。

18. 一种在渗透物存在下具有改进的阻挡性或捕集性的包含纤维素质纤维的非织造纸幅，该纸幅包括：

(a) 一个包含连续排列的无规取向纤维素质纤维的层；和

(b) 一个包含成膜聚合物和有效渗透物吸收量的环糊精化合物的柔性涂层；

其特征在于柔性涂层具有有效渗透物吸收量的环糊精化合物，该环糊精化合物基本上不含包合配合物，并能够用作来自周围环境的渗透物的阻挡层。

19. 根据权利要求 18 的纸幅，其中改性环糊精化合物包括乙酰化环糊精化合物。

20. 根据权利要求 18 的纸幅，其中改性环糊精化合物包括具有硅氧烷取代基的环糊精。

21. 根据权利要求 18 的纸幅，其中存在于第二层中的环糊精的浓度基于溶剂基分散液组合物中的固体总量为 0.01-10 重量%。

22. 根据权利要求 18 的纸幅，其中热塑性成膜聚合物包括含乙烯的聚合物。

23. 根据权利要求 22 的纸幅，其中含乙烯的聚合物包括含乙烯的共聚物。

24. 根据权利要求 18 的纸幅，其中热塑性成膜聚合物包括含氯乙烯的聚合物。



说明书

具有污染物阻挡层或捕集层的纤维素质纸幅

发明的技术领域

5 本发明涉及具有渗透物阻挡层或污染物捕集层或阻挡性能的改进的刚性或半刚性纤维素质纤维纸幅，例如，粗纸板、箱板、纸板或硬纸板材料。优选的防渗性纸板材料可防止渗透物质从周围大气穿过纸板进入到包装内容物。还有，来自环境的，存在于纸板中的，衍生自纤维素质的材料、印刷用化学品、涂料用化学品或有意回收材料中任何污染物的任何游离性或挥发性有机污染物，可被纸板中的活性阻挡材料所捕集。

10 本发明的多个方面包括了包含至少一层的纤维素质材料与至少一层的阻挡层或含有活性阻挡性组分的阻挡性聚合物薄膜层的防渗性层合结构。本发明的另一方面包括被包装在具有渗透物或污染物阻挡层或捕集层的纤维素质包装材料中的食品或可食用的物质。本发明的另一方面包括在具有污染物或渗透物阻挡层或捕集层的纤维素质纸幅中包装物品的方法，这样可保护食品以避免不适当的气味、香味或臭味。

发明背景

20 非织造的纤维素质纤维纸幅，例如纸板、箱板、硬纸板或包括与由与纸相比而较厚的片材组成的粗纸板，它们均包括粘合的、包含纤维素的短离散纤维。通常，这些纤维是通过最可能为氢键的二级键结合在一起的。为了形成纤维素质片材，纤维可由纤维的水悬浮体或分散液与纤维添加剂、颜料、粘合剂、副粘合剂或其他组分一起在细纸幅上形成粗纤维纸幅或片材。在细纸幅上形成片材之后，再将粗片材干燥、压光并进一步加工而得到具有受控的厚度、改进的表面质量、一层或多层涂层、固定的水分含量等的成品片材。还有，在片材形成之后，纸板可在被压光和分发之前进行进一步的涂布、压花、印刷或进行另外的加工。纸板、箱板、粗纸板或硬纸板的厚度通常大于约 0.25mm。通常，纸被认为是一种厚度小于约 0.25mm 的片状材料。

30 非织造的纤维素质纤维纸幅例如纸板、箱板、粗纸板或硬纸板可被制成许多种类和等级以满足各种用途。纸板的最终成品可以是粗糙的或光滑的，可以与其他材料进行层

压，但通常比常规的纸要厚、重且不如其柔软。纸板可由主来源纤维，也可由再生或回收纤维材料制成。用于制造纸板的纤维大多数直接来自森林工业。然而，越来越多的纸板是由来自纸、波纹纸板、织造和非织造织物、和类似的纤维状纤维素质材料的回收或再生纤维制成的。这种回收材料本身就包含有被回收的有机物质，如油墨、溶剂、涂料、粘合剂、与纤维来源有关的原料和其他来源的原料的杂质。这些有机物由于能够污染由这种回收材料制成的容器的内容物而产生一些不利影响。

用于制造纸品的主要组分是机械/半机械木浆、未漂白的化学牛皮木浆、白色化学木浆、废纤维、再生纤维、非木质纤维、回收的织造和非织造纤维、填料和颜料。可以使用各种各样的来自硬和软材的木浆。纸板的化学性能或组成是由所用纤维的种类和由任何非纤维物质所确定的，这些非纤维物质是在造纸或随后的纸张加工操作的过程中加入的或施加于纸表面的。直接受纤维的化学组成影响的纸张性能包括颜色、蔽光性、强度、耐久性、和电性能。

在纸板的生产中，通常需要有阻挡涂层，这样可提高对水、水蒸气、氧气、二氧化碳、硫化氢、润滑脂、脂肪、油、气味或其他各种各样的化学物质穿过纸板材质的阻碍力。水（液体）阻挡层是已知的并且能够通过使用施胶剂来改变纸表面的润湿性。润滑脂或油阻挡层可通过水合纤维素质纤维而形成无针孔的片材，或通过给纸涂以耐脂肪或润滑脂的（憎脂的）物质的连续薄膜而制成。气体或蒸汽阻挡层是通过使用合适物质的连续薄膜而形成的，这种薄膜可作为特定气体或蒸汽的阻挡层。

已开发了各种薄膜材料作为水蒸气、氧气或其他渗透物通过的阻挡层。Brugh Jr. 等人的美国专利 №3802984 披露的水分阻挡层可包括纤维素质片材与热塑性材料的层压物。Dunn Bolter 等人的美国专利 №3616010 的水分阻挡层可包括一层压合的波纹纸板和热塑性袋用料的层压物。Brugh Jr. 等人的美国专利 №3886017 披露在容器中的水分阻挡层包括在热塑性薄膜中的高和低密度纤维素质片材的层压物。Willock 等人的美国专利 №3972467 披露一种用于容器的改进的纸板层压物，它包括纸板聚合物薄膜和可任选的铝箔层的层压物。Valyi 的美国专利 №4048361 披露包含气体阻挡层的包装材料，气体阻挡层包括可塑的纤维素质的和其他类似材料的层压物。Gibens 等人的美国专利 №4698246 提出一种包含纸板聚酯和其他常规组分的层压物。Ticassa 等

人的美国专利№4525396 披露一种具有由纸板热塑性薄膜、纸组件和其他常规组件制成的防渗薄膜层压物构成的耐压纸容器。环糊精和取代环糊精材料也是已知的。

与本申请相关的其他技术包括 Pitha 等人的美国专利№5173481 和
5 Texas Tech University 化学系(Ludwig, Texas, 79409, USA) Alan P. Kroft
等人于 1982 年 10 月 4 日在 Tetrahedron Report №147 (1417-1474 页)
上发表的“化学改性环糊精的合成”一文。Pitha 等人公开了环糊精和取
代的环糊精。欧洲专利申请 No. 0454910 A1 提出一种用聚异氰酸酯交联的
环糊精涂敷底材的方法。环糊精材料的主要用途在于形成包合, 以用来将
10 包合物转移到使用位置上。这种环糊精材料具有配位各种有机化合物的理
想的憎水内孔。未改性的环糊精包合配合物材料已被用于薄膜, 参见日本
专利申请№63-237932 和日本专利申请№63-218063。环糊精包合物的应用
已在“研究和工业中的环糊精包合物”, Willform
Saenger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 第 19 卷, 344-362 页(1980)中进行
15 了详细的讨论。环糊精包合物被用于各种发送的应用中。可被发送的材料
包括除臭剂、抗菌物质、抗静电剂、食用油、杀虫剂、杀真菌剂、易潮解
物质、阻蚀剂、增味化合物、拟除菊虫酯、药物和农业用化合物等。许多
专利公开了这样的应用。例证性专利包括 Shibani 等人的美国专利№
4356115、4636343、4677177、4681934、4711936、4722815 和其他专利。
20 Yashimaga 的 JP 4-108523 指出的一种用于分离手性化合物的选择性渗透
薄膜使用了包含高加入量的取代环糊精和增塑剂的聚氯乙烯薄膜。
Yoshenaga 的 JP 3-100065 在薄膜层中使用了一种未取代的环糊精。
Nakazima 的美国专利№5001176、Bobo Jr. 等人的美国专利№5177129、和
其他专利使用环糊精作为一种用作薄膜稳定成分的包合配合物。Zejtli 等
25 人的美国专利№4357468 显示了环糊精在分离技术中作为工具的一种具体
应用, 该特殊环糊精是一种用于分离系统的聚氧化烯取代的材料。

背景技术已提及了许多所谓的防渗材料, 但迄今为止, 没有一种合适的材料可作为用于可穿过包装材料进入包装内容物的多种潜在污染物的阻挡层。

因此, 从新的纤维、回收纤维或其混合物开发出新的纸板材料或层
30 压物材料已成为一种重要的需要。该纸板包含可用作污染物阻挡层和用
作污染物捕集层的阻挡层, 这些污染物起因于纸板生产中新物质或纤维

的回收。

发明概述

我们已经发现，非织造的纤维素质纸幅的阻挡性可通过包括一层含有效阻挡量的环糊精的薄膜的阻挡层而显著地提高。渗透物通过纤维素质纸幅的程度或污染渗透物由纤维素质纸幅的释放，可通过形成具有阻挡层的纤维素质纸幅而降低或被防止，所述的阻挡层包含有效渗透物量或污染物吸收量的环糊精或取代或衍生的环糊精化合物。用于此作用的环糊精化合物是一种基本上不含包合配合物的环糊精化合物，它可用作捕集层或阻挡层以阻碍渗透物或污染物穿过纸幅或从纸幅渗透至容器中。改进的纤维素质纸幅是由在任何渗透物或污染物穿过纸幅或由纸幅经过的通路中，形成足够浓度的完全没有包合配合物的环糊精化合物而起作用的。可用于本发明的环糊精化合物包括未取代环糊精和在环糊精环的现有伯位或仲位羟基基团上含有取代基的环糊精。这样的阻挡层可与一起被加工成波纹状或片状或被层压在纤维素质纸幅上。另外，在纸幅形成后涂于纤维素质纸幅的一面或两面的涂料组合物中可含有环糊精这种物质。这样的涂层可形成各种纸幅的形式，包括挤出贴面、照相凹印涂层等。还有，环糊精材料能被包含在能被用作纤维素质纸幅的双层或多层层压物中的一层的热塑性薄膜中。这样的层压物可包含纤维素质材料的附加层或其他种类的阻挡层。该层压物可包含薄膜材料的附加层，所述的薄膜材料可包含环糊精阻挡层或捕集材料或可任选地包含其他成分。环糊精可通过挤出或通过薄膜上涂一柔性环糊精层而成为薄膜的一部分。

就本申请的目的而言，术语“纸幅”是指任何无规取向的纤维素质纤维的非织造的片状组合体。这种纸幅通常是连续的纸幅且基本上没有孔隙。这些纸幅的形式可以是薄纸片、重纸、硬纸板、纸板、卡纸材料或粗纸板材料或由纸、纸板、热塑性纸幅或其涂布的片材制成的层压物。

就本申请和权利要求书的目的而言，术语“渗透物”是指在室温和常压下能够通过至少一部分纤维素质纸幅传输的化合物或组合物。这些渗透物可在周围大气或环境中产生，可在纸幅的一面被吸收并通过纤维素质纸幅内部传输而在纸幅的相对面释放出来。此外，这些渗透物可成为纸幅中的污染物或由用于生产的成分所产生，并能从纸幅内部被输

送到纸幅表面，由此而被释放到周围大气中或释放到被纸幅所环绕的任何内封闭空间中。

本申请中所用的术语“捕集层”是指能够在纸幅内吸收或固定纸幅中来源于造纸过程中存在的任何杂质的环糊精或环糊精衍生物。这些杂质可来自纤维素质纤维的原料污染，例如回收废纤维素质材料产生的或通过任何其他来源产生的污染。术语“阻挡层”是指能防止渗透物从纤维素质纸幅的一面穿过纸幅内部而在纸幅的另一面释放的传输的层。

附图简述

图 1 是未经衍生作用的环糊精分子的尺寸的示意图。显示了 α -、 β -和 γ -环糊精。

发明详述

纤维素质纸幅

纸或纸板具有一种通过氢键粘结到一起的无规取向纤维的薄层状的纸幅。纸或纸板产品是由可粘结的纤维状材料制成并形成无规取向的纤维的层状结构。纤维素质纤维是造纸的主要原料，然而，任何纸或纸板原料均可包含与纤维素质原料一起的其他纤维。

纸或纸板是由纤维的水悬浮体制成的。纤维素质纤维易于分散或悬浮在水中，在悬浮体被施加到造纸过程的滤纸幅之前，水被用作一种载体。用于纸板生产的纤维状材料的主要来源包括木浆、废纸如报纸、波纹纸板、脱墨纤维、棉花、棉绒或浆、和其他材料。也称为再生纤维的废纸在纸和纸板生产中正变得越来越重要。自再生纤维于 1980 年成为纤维的主要来源以来，作为再生纤维的纸板回收的百分比已显著地提高。通常由硬和软材制成的纤维素质纸浆，也可由任何给定来源的纤维素质原料制成，它包括精磨木浆、加压精磨木浆、来自木片的精磨木浆、精制机械纸浆、化学精制机械纸浆、化学热机械纸浆、热化学纸浆、亚硫酸钠处理的 TMP 纸浆、磺化木片和机械浆、串联热机械浆 (trandem thermomechanical pulp)。在任何这些步骤中，高温水、化学添加剂和其他原料被加入木到片中以使其成为有用的纸浆料。在再生纤维的回收或制浆过程中，通常将废纤维加入到含有各种化学物质的水槽中，这些化学物质可将纸的纤维素质成分离解成纤维并去除回收纸中的油墨涂层和其他物质。

纸和纸板是通过在典型的长纸幅造纸工艺中使用长纸幅造纸机而

制成的。长纸幅造纸机通常包括一个干净纸浆用的纸幅前箱、用于起始成幅辊的滤纸幅部分、以及与长纸幅造纸机滤纸幅接触而从粗纸幅中去除多余水分的压榨机(压榨机调整厚度与表面质量)和最后是卷取辊或储存部分。在长纸幅造纸机的过程中,含水原料浆进入到纸幅前箱并将含水原料带送到具有均匀稠度和附加速度的长纸幅造纸机的水中。纸幅前箱包括堰板、纸幅前箱窄孔,通过窄孔原料能够以一种受控粘度通过而流到线纸幅上。该线纸幅是一种机织材料的连续带,原先是金属线,但现在最常见是塑料纸幅。该线纸幅通过一系列辊,这些辊可使线纸幅保持水平并同时从粗纤维素质纸幅上去除水。水先是通过重力,然后通过真空,最后通过位于线纸幅下方的抽吸装置而从纸浆中被去除。此时,纸幅离开了线纸幅。线纸幅经连续环路返回到纸幅前箱再装取原料。当粗纤维素质纸幅处于包括硬辊的压榨部分时,它被压缩以促进粘
5 结并形成初厚度,其中硬辊可轻轻地挤压纸以去除水。然后,纤维素质纸幅穿过并围绕一系列被称作单烘缸的充满蒸汽的膜卷,这些膜卷可通过蒸发而去除残留水分。在单烘缸部分,化学物质可以施胶压榨方式加入到纸幅表面。位于机器的终端的是压光机卷轴和复卷机辊,它们可被用于压榨纸页,使纸页光滑,并控制最终厚度。精制之后,为了使用或再处理,将纸幅卷绕在卷筒上进行进一步传输。
10

干燥的纸幅可进行改性以提高性能。内和外施胶剂都可用于提高耐水性。可在形成纤维素质纸幅的过程中使用湿强度剂和胶粘剂以保持湿强度。纸幅可使用压延工艺来进行物理改性。压延机是位于造纸机干燥端的一组钢膜卷,它们可压缩纸幅以形成更平整、更光滑的表面。这种平整表面可接受印刷,在用于机器印刷时进料更平稳并且还可调节厚度。也可用着色涂料对纸幅表面进行着色。着色涂料通常包含颜料和粘
25 结剂。典型的颜料包括粘土、碳酸钙、二氧化钛或塑性颜料。在粘结剂或粘合剂组合物中,颜料通常以颜料的水悬浮液或分散液的形式使用。通常,粘结剂或粘合剂包括淀粉、蛋白质、苯乙烯丁二烯分散体或胶乳、聚乙酸乙烯酯和胶乳、丙烯酸系胶乳和其他物质。涂料可用常规的敷施设备进行涂布,这样可保证涂料被均匀地涂于整个表面,涂料数量以在整个纸幅上得到合适的或所需的厚度或涂层重量为准,由此得到一种表面光滑的涂层。
30

本发明纤维素质纸幅包括基于涂布的磨木浆纸的新闻纸、涂布纸、

未涂布的不含木浆的纸张、书写纸、信封用纸料、牛皮纸料、光泽纸板、表格卡片用纸料、未漂白的包装材料、制包装运输用纸袋的纸料、袋或纸袋用纸料、制包装用未漂白牛皮纸的纸料、包装原料纸、运输原料纸、蜡纸用纸料、固态木浆纸板、未漂白的牛皮纸板、未漂白的衬板、硬纸盒型板用纸料、硬纸板用乳状纸料、重量杯用纸料、漂白纸板用纸料、回收纸板、施工用纸和纸板、结构隔离板和其他。

本发明纸板还可以包括波纹纸板材料。通常，波纹纸板是通过先生产带有被粘结到上衬的波纹介质的简单的装璜面而制成的（一平整层被粘结到波纹片材上）。在生产简单装璜材料的过程中，纸幅先被弄出波纹，然后使用常用的淀粉基波纹成型粘合剂将其与衬板结合在一起。一旦与简单的装璜相结合后，然后将第二波纹材料与衬进行粘结。完成单面刮刀之后，使用类似的波纹成型粘合剂将其粘结到第二个衬上。为了制造双壁纸板或更多的波纹纸板层，重复类似的工艺步骤直至完成足够的层数以满足应用为止。

本发明的纸板和波纹纸板可用于生产各种包装材料。包括波纹容器盒、折叠纸盒的折叠包装，可由波纹型中等紧密度的漂白或未漂白纸板制成。柔性容器可制成袋、纸袋、盒、包装纸和带标记的产品，它们是由纸层压物制成的，其中包括纸幅薄膜或箔-粘土涂布的纸的层压物、热塑性材料涂布的纸层压物或多层纸层压物。也可制造刚性的圆柱状容器以满足各种包装需要，如用于运输瓶和罐、铁盒和圆筒、和其他容器。容器可用于运输食品、粉剂、园艺材料、金属构件和需要坚固包装的实际上任何其他消费品或工业品。

环糊精

本发明的纤维素质纸幅包含与热塑性聚合物相容的环糊精或取代的或衍生的环糊精。对本发明来说，“相容的”是指环糊精这种物质可均匀地分散在纤维素质纤维或纸幅中，能保持束缚或配位渗透物质或聚合物杂质的能力，且可在基本不降低纸幅的重要包装特性的情况下存在于聚合物之中。相容性可通过测量纸幅的特性，如拉伸强度、抗撕裂性、对渗透物的渗透性或传输率、表面光滑度等来确定。

环糊精为一种环状低聚糖，包括至少五个、优选为至少六个的通过 α （1 $\rightarrow$ 4）键连接的吡喃葡萄糖单元。尽管具有最多12个葡萄糖残基的环糊精是已知的，但最常用的是具有6、7和8个残基的三种同系物

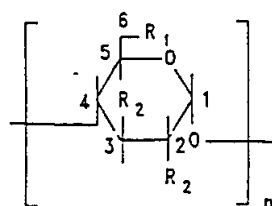
(α 环糊精、 β 环糊精和 γ 环糊精)。

环糊精是通过高度选择性的酶催化合成而生产的。它们由 6、7 和 8 个排列成圆环或环形圈的葡萄糖单体组成，分别被称为 α 、 β 或 γ 环糊精 (参见图 1)。葡萄糖单体的这种特殊连接方式赋予环糊精以刚性的、截锥形分子结构，这种结构具有特定容积的内中空。这种与外部相比为亲脂的 (即，对水体系中的烃类物质有吸引力，因此是憎水的) 内中空，是环糊精的主要结构特征，使其具有配位分子的烃部分 (如，芳香族类、醇类、烷基卤和脂族卤化物、羧酸及其酯等) 的能力。被配位的分子必须满足尺寸要求，即，至少部分适合环糊精内中空，这样可形成一种包合物。

环糊精的一般性能

性能	α - CD	β - CD	γ - CD
聚合度 (n=)	6	7	8
分子尺寸 (Å°)			
内直径	5.7	7.8	9.5
外直径	13.7	15.3	16.9
高度	7.0	7.0	7.0
特性旋光度 $[\alpha]_D^{25}$	+150.5	+162.5	+177.4
碘配合物的颜色	蓝色	黄色	黄棕色
在水中的溶解度 (g/100ml) 25℃			
蒸馏水	14.5	1.85	23.20

低聚糖的环形成一种看来如截锥的环面，而每个葡萄糖残基中的伯位羟基基团则位于该环面的窄端面。仲位吡喃葡萄糖羟基基团位于宽端面。原环糊精分子和有用的衍生物，可由其中空位键表示环状分子剩余部分的以下结构式 (环上的碳原子具有常用编号) 来表示：



其中 R_1 和 R_2 为伯位或仲位羟基，如图所示。

环糊精分子具有可与化学试剂反应的位于葡萄糖部分六位上的伯位羟基，以及位于二和三位上的仲位羟基。由于环糊精分子的几何结构以及环取代基的化学性质的缘故，所有羟基的活性是不同的。然而，在精确和有效的反应条件下，环糊精分子可通过反应得到一种衍生分子，其中所有羟基均被一种取代基所衍生。这种环糊精是一种完全取代的环糊精。如果需要，也可合成具有选择性取代基的环糊精，即，仅在伯位羟基上取代或仅在一个或所有仲位羟基上选择取代的环糊精。同样可能的是，更直接地合成具有两个不同取代基或三个不同取代基的衍生分子。这些取代基可无规地或针对某个特定的羟基进行取代。为了本发明的目的，环糊精分子需要在分子得到足够的相容取代基基团，以保证环糊精均匀地分散在纤维素质材料中。除了在 CD（环糊精）的羟基上引入取代基基团外，也可进行其他的分子改性。可将其他糖类分子引入环糊精分子的环状骨架中。伯位羟基可进行 SN_2 取代，为进一步与衍生基团等反应可形成氧化的二醛或酸基。仲位羟基可进行反应并被消除，而留下可用各种已知试剂加成的不饱和基团，这些试剂可加成或交联双键以形成衍生分子。还有，可以打开聚糖部分的一个或多个环氧原子以产生活性部位。这些工艺以及其他工艺可用于在环糊精分子上引入配伍的取代基。

用于生成具有与热塑性聚合物相容的官能团的衍生环糊精的优选制备方案包括在环糊精分子的伯位或仲位羟基上进行的反应。概括地说，我们已经发现，可用于该分子的侧位取代基部分的范围很宽。这些衍生环糊精分子可包括酰化环糊精、烷基化环糊精、环糊精酯如甲苯磺酸酯、甲磺酸酯以及其他相关的磺基衍生物、烃基-氨基环糊精、烷基膦酰基和烷基磷酰基环糊精、咪唑基取代的环糊精、吡啶取代的环糊精、含烃基硫官能团取代的环糊精、含硅官能团取代的环糊精、碳酸酯和碳酸酯取代的环糊精、羧酸和相关的取代的环糊精以及其他。取代基部分必须包括可为衍生物提供相容性的部位。

可用作相容化的官能团的酰化基团包括乙酰基、丙酰基、丁酰基、三氯乙酰基、苯甲酰基、丙烯酰基和其他熟知的基团。这样的基团在环糊精分子的伯位或仲位羟基上的形成涉及熟知的反应。通过使用合适的酸酐、酰基氯、和公知的合成步骤可进行酰化反应。可制得全酰化的

环糊精。还有，可以制得非所有羟基都被这些基团取代的环糊精，其中
5 剩余羟基中的一个或多个是被其他官能团取代的。

环糊精材料还可与烷基化试剂进行反应以生成一种烷基化环糊
精。烷基化基团可用于制备全烷基化环糊精，即，在充分的反应条件下，
10 用烷基化试剂与现有羟基完全反应。还有，根据烷基化试剂、用于反应
条件的环糊精分子的不同，可生成非所有羟基都被取代的环糊精。用于
生成烷基化环糊精的烷基基团的典型例子包括甲基、丙基、苄基、异丙
基、叔丁基、烯丙基、三苯甲氧基、烷基-苄基和其他常用的烷基基团。
这样的烷基基团可通过使用常规的制备方法而生成，如，在合适的条件
15 下，将羟基与烷基卤、或与硫酸烷基酯烷基化反应剂进行反应而生成。

为了生成用于热塑性树脂的相容化的环糊精分子，可以使用能形成
甲苯磺酰基（4-甲基苯磺酰基）甲磺酰基（甲磺酰基）或其他有关的烷
基或芳基磺酰基的试剂。

环糊精分子的伯位-OH基团比仲位基团更易于反应。然而，该分子
15 实际上可在任何部位进行取代以形成有用的成分。

这样的含磺酰基的官能团，可用于衍生环糊精分子中任何葡萄糖部
分的仲位羟基基团或伯位羟基基团。通过使用可与伯位或仲位羟基有效
反应的磺酰氯反应剂可进行该反应。根据需要取代的分子中的目标羟基
基团的数目，磺酰氯可以按合适的摩尔比来使用。通过使用已知的反应
20 条件，可产生对称的（每一被取代的化合物具有单一的磺酰基部分）或
不对称的（伯位或仲位羟基被包括衍生磺酰基的混合基团所取代）取代
物。磺酰基可与酰基或烷基基团结合，具体种类可由实验人员来选择。
最后，可制得单取代环糊精，其中环的单一的葡萄糖部分包含一至三个
磺酰基取代基，而环糊精分子的剩余部分是未反应的。

25 具有含热塑性聚合物侧基部分的环糊精的氨基和其他叠氮基衍生
物，可用于本发明的片、薄膜或容器之中。磺酰基衍生的环糊精分子可
用于生成氨基衍生物，即，可通过用叠氮化物（ N_3^- ）离子亲核取代磺
酰基，由磺酰基基团取代的环糊精制得。随后，叠氮基衍生物可通过还
原转化成取代的氨基化合物。已制得许多种这样的叠氮基或氨基环糊精
30 衍生物。通过制备，这种衍生物可具有对称取代的胺基团（在环糊精骨
架上对称排列了两个或多个氨基或叠氮基基团的那些衍生物），或成为
对称取代的胺或叠氮化物衍生的环糊精分子。由于亲核取代反应产生了

含氮基团，6-碳原子上的伯位羟基基团是最易引入含氮基团的部位。可用于本发明的含氮基团的例子包括乙酰氨基（-NHAc）；烷基氨基，包括甲氨基、乙氨基、丁氨基、异丁氨基、异丙氨基、己氨基、和其他的烷基氨基取代基。氨基或烷基氨基取代基可进一步与其他化合物反应，这些化合物可与氮原子反应以进一步衍生胺基团。其他可能的含氮取代基包括二烷基氨基，如二甲氨基、二乙氨基、哌啶子基、哌嗪基、季位取代的烷基或芳基氯化铵取代基，为了生成被相容化的衍生物所取代的环糊精分子，可以制成环糊精的卤素衍生物作为其原料。在该化合物中，伯位或仲位羟基基团被卤素基团，如氟、氯、溴、碘或其他取代基所取代。卤素最易取代的位置是6位的伯位羟基。

烷基取代的膦酰基或烷基取代的磷酰基可用于向环糊精中引入相容衍生物。在伯位羟基上，环糊精分子可被烷基磷酰基、芳基磷酰基所取代。通过使用烷基磷酰基，可以支化2和3个仲位羟基。

环糊精分子可被所取代，杂环核包括咪唑侧基、组氨酸、咪唑基团、吡啶并基和取代吡啶并基团。

环糊精衍生物可以用含硫官能团进行改性而向环糊精中引入相容化的取代基。除了以上提及的磺酰基酰化基团外，基于硫氢基化学所制造的含硫基团可用于衍生环糊精。这种含硫基团包括甲硫基（-SMe）、丙硫基（-SPr）、叔丁硫基（-S-C(CH₃)₃）、羟乙基硫基（-S-CH₂CH₂OH）、咪唑甲硫基、苯硫基、取代苯硫基、氨基烷硫基和其他。根据以上提及的醚或硫醚化学，可以生成用羟基醛酮或羧酸官能度进行取代基封端的环糊精。这些基团包括羟乙基、3-羟丙基、甲氧基乙基和相应的脂肪同分异构体、甲酰甲基及其脂肪同分异构体、羧甲氧基（-O-CH₂-CO₂H）、羧甲氧基甲基酯（-O-CH₂-CO₂-CH₃）。采用硅氧烷化学形成的衍生物的环糊精可包含相容化的官能团。

可以制备具有含硅氧烷的官能团的环糊精衍生物。一般来说，硅氧烷基团是指具有单取代硅原子的基团或具有取代基基团的重复硅-氧骨架。通常，硅氧烷取代基中相当比例的硅原子可具有烷基（烷基或芳基）取代基。一般来说，硅氧烷取代的材料具有提高的热和氧化稳定性以及化学惰性。还有，硅氧烷基团提高了耐候性，增加了绝缘强度并提高了表面张力。硅氧烷基团的分子结构可以变化，这是因为，硅氧烷基团可在硅氧烷部分中具有单个硅原子或二至二十个硅原子，可以是线形的或

支化的，具有大量重复的硅-氧基团且可进一步被各种官能团取代。为了本发明的目的，含简单硅氧烷的取代基部分优选地包括三甲基甲硅烷基、混合甲基-苯基甲硅烷基基团等。我们注意到，某些 β CD 以及乙酰化衍生物和羟烷基衍生物可从 American Maize-Product Co., Corn Processing Division, Hammond, IN 得到。

薄膜

阻挡性包装材料的形式可以是涂布的纤维素质纸幅，或纤维素质纸幅/薄膜的层压物。环糊精可以是纸幅、薄膜或它们两者的一部分。薄膜或片材是平整且无支撑的热塑性树脂部分，其厚度比其宽度或长度要小得多。一般认为，薄膜的厚度为 0.25 毫米 (mm) 或更小，通常为 0.01-20mm。片材的厚度范围可从 0.25mm 至几厘米 (mm)，通常为 0.3-3mm。薄膜或片材可单独地或通过层压与其他的片材、结构单元等一起使用。其重要性能包括拉伸强度、伸长率、劲度、抗撕强度和电阻；包括雾度、透明性的光学性能；耐化学品性，如吸水性以及包括水蒸气和其他渗透物的各种渗透物质的传输；电性能如介电常数；和包括收缩率、开裂性能、耐候性等的耐久性能。

可以使用各种工艺并通过熔融热塑性树脂、单体或聚合物（水或有机溶剂的）分散液的铸塑将热塑性材料制成防渗薄膜，这些工艺包括吹制热塑性材料的挤出、线性双轴取向薄膜的挤出。这些方法是已知的生产工艺。导致成功地形成防渗薄膜的聚合物热塑性材料的特征如下。生产热塑性聚合物的技术人员已学会通过控制分子量（热塑性材料工业已将熔融指数选作分子量的度量方式——熔融指数与分子量、密度和结晶度成反比）来制造用于热塑性加工和特殊最终用途应用的聚合物材料。对吹制热塑性材料的挤出来讲，尽管有时使用聚丙烯、尼龙、腈类、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PETG) 和聚碳酸酯制造吹胀薄膜，但聚烯烃（聚 α 烯烃，如低密度聚乙烯 LDPE、线性低密度聚乙烯 LLDPE、高密度聚乙烯 HDPE）是最常用的热塑性聚合物。通常，聚烯烃的熔融指数为 0.2-3 克/10 分钟，密度为约 0.910~约 0.940 克/立方厘米，且分子量 (M_n) 范围为大约 200000~500000。对双轴取向薄膜的挤出来讲，常用的聚合物是烯烃基的——主要为聚乙烯和聚丙烯（熔融指数为约 0.1~4 克/10 分钟，优选为 0.4~4 克/10 分钟，且分子量 (M_n) 为大约 200000-600000）。也可使用聚酯和尼龙。对于铸塑来说，熔融的热塑性树脂或

单体分散液通常是由聚乙烯或聚丙烯生成的。有时，尼龙、聚酯和 PVC 也被铸塑。对水基丙烯酸类、聚氨酯和 PVDC 等的辊涂来说，分散液要在涂布前进行聚合，这样可得到最佳的结晶度和分子量。

各种热塑性材料都可用于制造薄膜和片材产品。这些材料包括（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）共聚物，丙烯酸类聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸正丁酯、（乙烯-丙烯酸）共聚物、（乙烯-甲基丙烯酸）共聚物等；玻璃纸，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等的纤维素类；氟聚合物，包括聚四氟乙烯（特氟隆）、（乙烯-四氟乙烯）共聚物、（四氟乙烯-丙烯）共聚物、聚氟乙烯聚合物等；聚酰胺如尼龙 6、尼龙 6,6 等；聚碳酸酯；聚酯如聚（对苯二甲酸乙二醇酯）、聚（1,4-萘二甲酸乙二醇酯）、聚（对苯二甲酸丁二醇酯）；聚酰胺材料；包括低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、高分子量高密度聚乙烯等的聚乙烯类材料；聚丙烯、双轴取向聚丙烯；聚苯乙烯、双轴取向聚苯乙烯；包括聚氯乙烯、（氯乙烯-醋酸乙烯酯）共聚物、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、（氯乙烯-偏二氯乙烯）共聚物的乙烯基薄膜，包括聚砒、聚苯硫、聚苯氧、液晶聚酯、聚醚酮、聚乙烯醇缩丁醛等的特殊薄膜。

通过使用常用的典型热层压技术，可将热塑性薄膜材料层压到纤维素质纸幅上。在该技术中，使用两种常用方法将薄膜连接到纤维素质纸幅底材上。该薄膜可直接挤出贴面到纤维素质纸幅上和用常规的热技术粘结到纸幅上。在挤出贴面的过程中，包含环糊精衍生物的塑料粒料在高温（通常大于约 350℃）下熔融。将熔融塑料通过一窄缝隙或模具挤出。同时，该熔融料与纤维素质纸幅接触。立即用非常光滑和较冷的硬辊（30-40℃）将其层压。这种操作产生塑料的光滑的抗渗表面，并形成了与纤维素质纸幅的强力的层压粘结。涂层的外观和性质通常随所用冷硬辊的种类而改变，因此它不是塑料的一个特性。

此外，可将薄膜从薄膜卷上取出，然后通过使用热技术或使用通常热活化的粘结层将其层压到纤维素质纸幅上。预挤出或预铸塑的薄膜可与纤维素质纸幅进行接触，加热至大于其熔点的某个温度，然后立即用光滑的冷硬辊进行层压。这种层压工艺通常是使用上述公知方法来完成。通过使用能有助于形成粘结的薄膜-纸幅层压物的粘合剂，可改进这种层合结构。这样的材料通常是在热处理之前被涂布到薄膜上、或纤

维素质纸幅上的。

通过用包含有效量的环糊精或取代环糊精的液体涂料组合物涂布纤维素质纸幅或包含纤维素质层的相似结构，可将环糊精这种物质加入到防渗纤维素质纸幅中。通常，这种涂料组合物是使用液体介质制成的。液体介质可包括水介质或有机溶剂介质。通常，水介质是通过将水与可形成有用的可涂性水分散液的添加剂和组分进行混合而制成的。基于有机溶剂的溶剂基分散液可通过使用已知的相应溶剂基涂料技术来制成。

在形成本发明的阻挡层的过程中，可将先在一薄膜上形成的涂层层压到一后被层压到纤维素质纸幅上的薄膜上；或者可以在纤维素质纸幅上涂布而形成薄膜。这些涂布工艺包括，在移动式纤维素质纸幅上敷施液体。通常，这些涂布工艺可使用具有敷施部分和计量部分的机器。仔细控制涂层的量和厚度，这样可在不浪费材料的情况下得到优化的阻挡层。许多涂布机是已知的，例如，使用计量杆、在纸幅张力变化时保持涂层重量均匀的非张力敏感的涂布区的张力敏感涂布机，刷涂法涂布机，气刀涂布机等。这些涂布机可用于涂布柔性薄膜的一侧或两侧，或纤维素质纸幅的一侧或两侧。

通常，以上描述的涂布机使用液体组合物，它包含成薄膜材料、有助于形成和保持涂料组合物的添加剂以及有效量的环糊精或取代环糊精。成薄膜材料通常被称作粘结剂。这种粘结剂作为高分子量聚合物而存在于最终涂层中。可以使用热塑性聚合物或交联聚合物。这种粘结剂可被分为一些重叠的类，包括丙烯酸类、乙烯基类、烷基类、聚酯类等。还有，以上描述的组合物是可用于形成聚合物薄膜的材料，也具有可用于形成水和溶剂基涂料组合物的相应材料。这种涂料组合物可通过混合液体介质与包含聚合物、环糊精和各种有用添加剂的固体材料而制得。通常，将环糊精这种物质加入到涂料组合物中作为固体组分的一部分。基于溶剂基分散液组合物中的固体总量，该涂料组合物中的固体可包含约 0.01 重量% ~ 约 10 重量% 的环糊精化合物，优选为约 0.1 重量% ~ 约 5 重量%，最优选为约 0.1 重量% ~ 约 2 重量% 的环糊精。

30 包装材料和包装品

包含环糊精或相容的衍生环糊精包合物的纤维素质纸幅能够以各种包装形式被用于包装各种物品。可以有一般的包装观念。例如，可将

物品整个地包装在盒、袋等中。还有，该纸幅可在刚性塑料容器中用作纸密封。这些容器可以有长方形、圆形、正方形或其他形状的横截面，平底和开顶。容器和纸或纸幅密封，都可由本发明的涂布热塑性塑料的材料或层压材料制成。还有，本发明的涂布热塑性塑料的材料或层压材料可用于形成多孔部件包装、蛤式外壳、盆、盘等。可用本发明方法包装的产品包括，咖啡、即食麦片、冷冻比萨、可可粉或其他的可巧克力产品、干拌肉汁和汤、快餐食品（薯条、饼干、爆米花等）、烤制食品、糕点、面包等、干的宠物食品（猫食品等）、黄油或黄油风味特征食品、肉制品、特别是用于在微波吸收纸容器中生产微波爆米花的黄油或黄油风味特征食品、水果和坚果等。

以上已对环糊精衍生物的性质、热塑性薄膜、涂料或有关薄膜涂层和纸幅生产的制备细节、和由环糊精制备相容衍生物的方法进行了解释，这为理解包括为防渗目的而在纤维素质纸幅或纸板结构中引入相容环糊精的技术提供了一个基础。以下实施例、薄膜制备和渗透数据为理解本发明提供了更深入的基础，其中包括最佳实施方式。

在完成了生产环糊精衍生物和在热塑性薄膜中混入环糊精之后，我们已发现，环糊精能够容易地用各种已知的化学步骤进行衍生。环糊精材料能够容易地熔融混入到热塑性材料中以形成透明的可挤出的热塑性材料，其中环糊精被均匀地分散在整个热塑性材料之中。还有，我们已发现，环糊精衍生物可与各种各样的热塑性薄膜相结合。环糊精这种物质能够以较宽范围的环糊精浓度加入到薄膜中。含环糊精的热塑性材料可吹制成具有不同厚度的薄膜，并可制成无熔融破裂或其他薄膜或片变化的材料。我们还发现，阻挡层可由包含环糊精的聚合物分散体形成。我们已在我们的实验中发现，防渗性能，即，芳族烃、脂族烃、乙醇和水蒸汽的传输率的降低可通过使用环糊精衍生物技术而实现。我们还发现，环糊精的使用可提高薄膜的表面性能。薄膜表面的表面张力和表面的电性能也得到提高。这种结果提高了本发明的薄膜在涂布、印刷、层压、加工等方面的实用性。在起始的工作过程中，我们还发现（1）据发现，几种改性环糊精选择物可与 LLDPE 树脂相容，并提供了良好的配位残留的 LLDPE 挥发性杂质的作用，还降低了有机渗透物穿过薄膜进行的扩散作用。（2）未改性的 β CD 对薄膜的透明性、热稳定性、机械加工性能、和阻挡性能有不利影响。相反，选择改性的 β CD（乙酰化衍

生物和三甲基甲硅烷基醚衍生物)对透明性和热稳定性没有任何影响。被挤出的塑料的机械加工性能稍微受点影响,导致了一些表面缺陷,因此降低了薄膜的防渗性能。(3)含改性 β CD成分(1重量%)的薄膜在72 $^{\circ}$ F(22.00 $^{\circ}$ C)下可减少35%的芳族渗透物,而在105 $^{\circ}$ F(40.56 $^{\circ}$ C)下可减少38%;脂族渗透物在72 $^{\circ}$ F(22.22 $^{\circ}$ C)下仅减少9%。如果不使用最坏的适用期测试条件来测试该薄膜的话,这些结果可得到显著的提高。(4)芳族渗透物和脂族渗透物的配位率不同。含改性 β CD的薄膜对芳族化合物(汽油型化合物)的配位率比对脂族化合物(印刷油墨型化合物)的要好。相反,薄膜涂层具有比对芳族化合物明显要好的对脂族化合物的配位作用。(5)含 β CD的丙烯酸系涂层对于将脂族渗透物从46%降低到88%起着主要作用,而芳族化合物只降低了29%。

定性制备

首先,我们制得了四种实验薄膜。其中三种薄膜包含1%、3%和5%(重量/重量)的 β -环糊精 β CD,而第四种是对比薄膜,它由相同量的树脂和添加剂制成,但无 β CD。测试5%加入量的 β CD薄膜对实验薄膜上残留有机物的配位作用。尽管发现 β CD可有效地配位线性低密度聚乙烯(LLDPE)树脂上的残留有机物,但它与树脂是不相容的,因此形成了 β CD颗粒的团块。

我们已评估了九种改性的 β -环糊精和一种磨碎的 β -环糊精(颗粒尺寸为5-20微米,50000~200000 $\text{\AA}$)。不同的环糊精改性分别为乙酰化的、琥珀酸辛酯、乙氧基己基缩水甘油醚、季胺、叔胺、羧甲基、琥珀酰化的、两性的和三甲基甲硅烷基醚。使用Littleford混合器将每种实验环糊精(1%的加入量,重量/重量)与低密度聚乙烯(LLDPE)进行混合,然后用双螺杆Brabend挤出机挤出。

在光学显微镜下,以50 $\times$ 和200 $\times$ 的放大倍数观察九种改性的环糊精和磨碎的环糊精在LLDPE中的外形。显微镜观测被用来视觉检查LLDPE树脂与环糊精间的相容性的。在十种被测的环糊精选择物中,通过视觉发现,有三种(乙酰化的、琥珀酸辛酯和三甲基甲硅烷基醚)是与LLDPE树脂相容的。

通过使用冷阱步骤测试5% β CD薄膜样品和三种分别包含1%(重量/重量)乙酰化 β CD、琥珀酸辛酯 β CD和三甲基甲硅烷基醚的挤出外型,可测量出配位的残留薄膜的挥发物。该方法由三个单独的步骤组

成；前两步是同时进行的，而第三步，即，用于分离和检测挥发性有机化合物的仪器技术是在第一和第二步之后进行的。在第一步中，使用惰性的纯的干燥气体将挥发物从样品中汽提出来。在汽提的过程中，于 120℃ 下加热样品。在分析之前，立即用代用品（苯-d₆）使样品形成峰值。苯-d₆ 用作内 QC 代用品以修正每组测试数据。在第二步中，通过冷却来自玻璃瓶液上的汽提气的化合物可浓缩从样品中去除的挥发物，其中玻璃瓶浸渍于液氮阱中。在结束汽提步骤之后，将内标物（甲苯-d₈）直接注入空隙玻璃瓶中，然后立即封闭该瓶。随样品交替使用方法和体系空白，并以控制样品杂质的同样方式进行处理。然后通过加热液上高分辨气相色谱法/质谱法（HRGC/MS）对浓缩有机成分进行分离、鉴别和定量。

残留挥发物分析的结果被示于下表：

表 1

样品标志	与对比物相比的挥发物配位百分数
5% β CD 吹胀薄膜	80
1% 乙酰化 β CD 的外形	47
1% 琥珀酸辛酯 β CD 的外形	0
1% β CD 三甲基甲硅烷基醚的外形	48
1% 磨碎 β CD 的外形	29

在这些初步的筛分试验中，β CD 衍生物表现出可以有效地配位用于制造实验薄膜的低密度聚乙烯树脂中固有的痕量挥发性有机物。在加入 5% β CD 的 LLDPE 薄膜中，大约 80% 的有机挥发物被配位。然而，所有的 β CD 薄膜（1% 和 5%）都有变色（微棕色）和特殊臭味。据信，颜色和气味问题是 CD 或 CD 中的杂质直接分解的结果。经证实，吹胀薄膜样品中有两种气味活性的化合物（2-糠醛和 2-糠醇）。

在三种改性的相容的 CD 选择物（乙酰化的、琥珀酸辛酯和三甲基甲硅烷基醚）中，乙酰化的和三甲基甲硅烷基醚 CD 表现出可以有效地配位低密度聚乙烯树脂中固有的痕量挥发性有机物。1% 加入量的乙酰化的和三甲基甲硅烷基醚（TMSE）β CD 表现出，大约 50% 的残留 LPDE 有机挥发物被配位，而琥珀酸辛酯 CD 却不能配位残留的 LLPDE 树脂挥发物。经发现，磨碎的 β CD 比乙酰化和 TMSE 改性的 β CD 效率要低（28

%)。

塑料包装材料与它们所保护的食品之间都有一定程度的相互作用。食品塑料包装的相互作用的主要方式是这样的，即来自环境的有机分子穿过聚合物薄膜迁移到包装的顶部空间，这些分子在该处被食品所吸收。在储存过程中，包装材料的有机分子到食品的迁移或转移受环境条件如温度、储存时间、和其他环境因素（例如，湿度、有机分子的种类及其浓度）的影响。迁移可同时对质量（消费品的耐久性）和毒性产生影响。包装薄膜测试的目的是要测出特定阻挡层是如何影响被包装的各别食品的质量的。为了模拟对低水活度食品的加速适用期测试，测试是在 72° F (22.22℃) 和 105° F (40.56℃) 的温度和 60% 的相对湿度下进行的。这些温度和湿度可能与无控制的仓库、运输和储存时的条件相似的。

如果聚合物是湿敏的，相对湿度能影响薄膜的性能，特别是对低水活度食品。由于包装薄膜在实际的最终用途条件下经受不同的两种湿度极限条件，所以渗透装置的相对湿度需要在薄膜的两侧进行控制。表示包装外部环境侧被保持在 60% 的相对湿度，而表示包含低水活度食品的包装内部的样品侧则为 0.25。

使用渗透物混合物以测量 CD 的作用和性能。因为汽油（主要是芳族烃混合物）和印刷油墨溶剂（主要是脂族烃混合物）不是由单一化合物形成的而是多种化合物的混合物，所以使用混合物是实际的。

芳族渗透物包含乙醇 (20ppm)、甲苯 (3ppm)、对二甲苯 (2ppm)、邻二甲苯 (1ppm)、三甲苯 (0.5ppm) 和萘 (0.5ppm)。脂族渗透物，一种含有大约二十 (20) 种各别的化合物的商品油漆溶剂混合物为 20ppm。

渗透试验装置是由两个容积分别为 1200ml (环境室或加料侧) 和 300ml (样品室或渗透侧) 的玻璃渗透室或瓶组成。

在密闭体积的渗透装置中，测量实验薄膜的性能。用火焰电离检测器 (FID) 操作的高分辨气相色谱仪被用来测量累积渗透物浓度随时间的变化关系。样品侧 (食品侧) 的化合物浓度是从各化合物的响应因子计算出来的。以基于体积/体积的百万分之几 (ppm) 为单位来记录浓度。绘制出薄膜样品侧的累积渗透物浓度随时间变化的图。

我们制得了四种实验薄膜。其中三种薄膜包含 1%、3% 和 5% (重量/

重量)的 β CD, 而第四种是对比薄膜, 它由相同量的树脂和添加剂制成, 但无 β CD.

第二种实验技术也被用于确定夹在两种对比薄膜间的 β CD 是否会配位透过薄膜的有机蒸汽. 实验是通过轻微粉化两对比薄膜片之间的 β CD 来进行的.

试验表明, 对比薄膜比加入 β CD 的薄膜性能要好. 渗透试验结果还表明, β CD 的加入量越高, 薄膜的防渗性能越差. 夹在两种对比薄膜间的 β CD 的试验结果表明, β CD 在减少渗透蒸汽方面的效率是无 β CD 的样品的两倍. 该实验证明, 如果在制造防渗效果较差的薄膜的生产过程中, 薄膜的防渗性质没有改变, 那么 CD 就不会配位薄膜中的渗透的有机蒸汽.

在 72°F (22.22°C) 下, 1% TMSE β CD 薄膜在去除芳族渗透物方面比 1% 乙酰化 β CD 薄膜要稍好些 (24% - 对 - 26%), 而添加更多的改性 CD 似乎不产生什么作用.

对 105°F (40.56°C) 下的芳族渗透物来说, 1% TMSE β CD 和 1% 乙酰化 β CD 在去除芳族渗透物方面比在 72°F (22.22°C) 下要有效大约 13%. 1% TMSE 薄膜在去除芳族渗透物方面同样比 1% 薄膜要稍好 (36% - 对 - 31%).

在 72°F (22.22°C) 下, 1% TMSE 薄膜开始时比 1% 乙酰化 β CD 薄膜更有效地去除脂族渗透物. 但对持续性试验来说, 1% TMSE β CD 要差于对比薄膜, 而 1% 乙酰化 β CD 仅去除 6% 的脂族渗透物.

我们制备了两种实验用涂料水溶液. 一种溶液包含羟乙基 β CD (35 重量%), 而另一种溶液包含羟丙基 β CD (35 重量%). 两种溶液都包含 10% 的丙烯酸系乳液, 该乳液包含分子量为大约 150000 的聚丙烯酸的分散体 (Polyscience, Inc.) (15 重量%的固体) 作为成膜粘合剂. 在将两 LLDPE 薄膜层压在一起之前, 这些溶液可用于手工涂布试验薄膜样品. 可使用两种不同的涂布方法. 在第一种方法中, 先将两薄膜样品很轻微地展平, 然后使用手动辊进行涂布, 再趁其展平时将薄膜层压在一起. 在层压期间变化 1 型 (Rev. 1) 试样未被展平. 最后, 将所有的涂布样品放入一真空层压压机中以去除薄膜片间的气泡. 涂布薄膜的厚度为大约 0.0005 英寸. 随后测试这些 CD 涂布的薄膜和羟甲基纤维素涂布的对比如膜.

在暴露于蒸汽的开始几小时内，由羟乙基 β CD 涂层引起的芳族和脂族蒸汽的减少量是较大的，然后在试验的后 20 个小时内消失。通过羟乙基 β CD 涂层，脂族蒸汽比芳族蒸汽可得到更多的去除；据信，这是由它们分子尺寸上的差异（即，脂族化合物比芳族化合物要小）所带来的。与对比薄膜相比，在 20 个小时的试验过程中，脂族渗透物减少了 46%。与对比薄膜相比，在 17 个小时的试验过程中，芳族蒸汽的减少为 29%。

与对比薄膜相比，在 20 个小时的试验过程中，涂有羟乙基 β CD 的变化 1 型 (Rev. 1) 减少芳族蒸汽达 87%。不清楚的是：相对其他羟乙基 β CD 涂布薄膜来说，涂布薄膜方法是否引起了额外的 41% 减少。

在 72° F (22.22°C) 下，羟乙基 β CD 涂层在去除芳族渗透物方面比羟丙基 β CD 涂层要稍好些 (29% - 对 - 20%)。

对于在纤维素质纸幅上进行层压以形成本发明的阻挡层来说，这些涂布薄膜是有用的。

15 大规模的薄膜实验

环糊精衍生物的制备

实施例 I

所得到的乙酰化 β -环糊精在每个环糊精分子的伯位-OH 基团上包含 3.4 个乙酰基基团。

20 实施例 II

β -环糊精的三甲基甲硅烷基醚

在每分钟为 100 毫升 N_2 的加入速率下，向装有 4000 毫升圆底烧瓶和氮保护气氛的旋转式蒸发器装入三升的二甲基甲酰胺。向 750 克的 β -环糊精中加入二甲基甲酰胺中。在 60°C 下，旋转 β -环糊精并使其溶解在二甲基甲酰胺中。溶解之后，将烧瓶从旋转式蒸发器中移出，并将内容物冷却至大约 18°C。向装有磁搅拌器并配有搅拌棒的烧瓶中，加入 295 毫升的六甲基二甲硅烷基吡嗪 (HMDS-Pierce Chemical No 84769)，然后细心地加入 97 毫升的三甲基氯硅烷 (TMCS-Pierce Chemical No 88531)。细心地加入是这样进行的，先细心地滴加 20 毫升的初加量，等反应平静之后，细心滴加随后的 20 毫升，等直至完成加入过程。在加完 TMCS 之后，且在反应平静之后，将烧瓶及其内容物放入旋转式蒸发器中，在保持惰性氮保护气氛下以 100 毫升 N_2 每分钟

流过旋转式蒸发器的同时，加热至 60℃。反应持续四个小时，然后去除溶剂，得到 308 克的干料。通过过滤将该干料从烧瓶中提取出来，用去离子水洗涤滤液以去除甲硅烷基化产物，用真空烘箱干燥（75℃，0.3 英寸 Hg 柱），将其作为粉末状物质进行储存并保持到随后与热塑性材料混合的时候。随后对该物质所作的光谱检测表明，它是每个 β-环糊精分子包含大约 1.7 个三甲基甲硅烷基醚取代基的 β-环糊精。这种取代在伯位 6-碳原子上似乎是常见的。

实施例 III

每个所得到的羟丙基 β-环糊精分子的伯位 6-OH 基团上具有 1.5 个羟丙基基团。

实施例 IV

每个所得到的羟乙基 β-环糊精分子的伯位 6-OH 基团上具有 1.5 个羟乙基基团。

薄膜制备

我们用线性低密度聚乙烯树脂、β CD 和衍生 β CD 例如 β-环糊精的乙酰化或三甲基甲硅烷基衍生物制备了一系列薄膜。将聚合物颗粒与粉末状 β-环糊精和 β-环糊精衍生物材料、氟聚合物润滑剂（3M）和抗氧化剂进行干混合直至该干混料达到均匀为止。将该干混料在 Haake 体系 90, 3/4" 圆锥挤出机中混合并挤压成粒料。收集所得的粒料以用于薄膜的制备。

表 IA 给出了通常造粒挤出机的条件。按照如下方式制造吹胀薄膜。热塑性管膜是通过第一模头挤出的。然后该管膜在第二模头的作用下发生破裂并被膜卷层压成薄膜。然后在压力下用空气将该挤出管膜吹胀，其中空气是通过一空气输入管吹入的。将热塑性材料在挤出机中融化。在混合区记录挤出机温度。在熔融区记录熔融温度，而在模具中记录模具温度。用来自冷却环的吹气冷却气流来冷却挤出物。以上的一般性描述代表了模具直径为 40mm 的 Kiefel 吹胀薄膜挤出机的特征，它可被用于吹胀薄膜的实际制备。按照以上步骤制造薄膜并记录于表 IB 中。测试薄膜在各种环境条件下的传输率。环境测试条件示于下表 II 中。

表 IA

0.5%TMSE 造粒 1-19-94

试验时间	0 分	扭力	4866 米-克			转子	198rpm
	13 秒	总扭力	0.0mKg-min			辅助装置	0 %
料道	--1--	--2--	--3--	--4--	--5--	--6--	
熔融温度	37	41	41	41	41		℃
设定温度	150	160	160	170	0	0	℃
偏差	0	0	0	0	0	0	℃
冷却	是	是	是	是			
压力	0	0	2739	0	0		psi

表 IB

用低密度聚乙烯制造的挤塑薄膜 (Exxon LL3201)

膜卷 No	试样标记	氟聚合物 添加剂 ¹	挤出机温度区 域 3 (F)	熔融温度 (F)	模具温度 区域 3 (F)	磅/ 小时	RPM	模口 间隙	评语
1	对照物	500ppm	428 (220°C)	406 (207.78°C)	406 (207.78°C)	30.1	50	24	
2	1% 实施例 I	1000ppm	441 (227.22°C)	415 (212.78°C)	420 (215.56°C)	29.7	50	35	
3	1% 实施例 I	1000ppm	441 (227.22°C)	416 (213.3°C)	420 (215.56°C)	28.5	50	35	
4	1% 实施例 I	500ppm	441 (227.22°C)	415 (212.78°C)	420 (215.56°C)	29.9	50	35	
5	1% 实施例 I	500ppm	418 (214.44°C)	405 (207.22°C)	414 (212.22°C)	29.9	50	35	
6	1% 实施例 I	500ppm	421 (216.11°C)	397 (202.78°C)	414 (212.22°C)	29.0	50	35	
7	0.5% 实施例 I	500ppm	421 (216.11°C)	403 (206.11°C)	415 (212.78°C)	29.0	50	35	
8	2% 实施例 I	500ppm	421 (216.11°C)	404 (206.67°C)	415 (212.78°C)	27.7	50	35	非常轻微的熔融 破裂
9	1% 实施例 I	500ppm	421 (216.11°C)	406 (207.78°C)	415 (212.78°C)	28.3	50	35	薄膜中存在颗粒
10	1% 实施例 I	500ppm	426 (218.89°C)	410 (210°C)	415 (212.78°C)	26.7	50	35	薄膜中存在颗粒
11	1% 实施例 I	500ppm	432 (222.22°C)	415 (212.78°C)	414 (212.22°C)	29.0	50	35	薄膜中存在颗粒 颗粒. 薄膜有非常轻 微的变黄
12	1% 实施例 I	500ppm	431 (221.67°C)	414 (212.22°C)	415 (212.78°C)	21.5	50	35	薄膜中存在颗粒
13	0.5% 实施例 I	500ppm	431 (221.67°C)	415 (212.78°C)	415 (212.78°C)	27.7	39	35	薄膜中存在颗粒

14	0.5%实施例 I	500ppm	425(218.33℃)	410(210℃)	415(212.78℃)	28.9	50	35	薄膜中存在颗粒
15	2%实施例 I	500ppm	410(210℃)	414(212.22℃)	415(212.78℃)	20.2	38	35	薄膜中存在颗粒.薄膜有非常轻微的变黄
16	2%实施例 I	500ppm	422(216.67℃)	415(212.78℃)	415(212.78℃)	20.5	38	35	薄膜中存在颗粒.薄膜有非常轻微的变黄
17	2%实施例 I	500ppm	422(216.67℃)	416(213.33℃)	415(212.78℃)	20.5	38	35	薄膜中存在颗粒.薄膜有非常轻微的变黄

' 还包含 500ppm 的 Irganox 1010 抗氧化剂和 1000ppm 的 IrgaFos 168.



表 II
测试条件

膜卷样品标 记数	温 度 (F) (C)		样品侧	环境侧	渗透物 ²
膜卷 # 2	72	22.22	房间相对湿度	房间相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 3			(Rm%RH)		
膜卷 # 5					
膜卷 # 6					
膜卷 # 5	72	22.22	房间相对湿度	房间相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 8					
膜卷 # 7	72	22.22	0.25Aw	60%相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 5					
膜卷 # 8					
膜卷 # 7	72	22.22	0.60Aw	30%相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 5					
膜卷 # 8					
膜卷 # 2	105	40.56	房间相对湿度	房间相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 3					
膜卷 # 4					
膜卷 # 5					
膜卷 # 6					
膜卷 # 8					
膜卷 # 12					
膜卷 # 7	105	40.56	0.25A.	15%相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 5					
膜卷 # 8					
膜卷 # 13	72	22.22	房间相对湿度	房间相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 14					
膜卷 # 9					
膜卷 # 9					
膜卷 # 11					
膜卷 # 12					

² 7ppm 的芳族化合物加 20 ppm 的 ETOH.

表 II (续)

测试条件

膜卷样品标记数	温度		样品侧	环境侧	渗透物 ³⁴
	(F)	(C)			
膜卷 # 15					
膜卷 # 16					
膜卷 # 17					
膜卷 # 14	105	40.56	房间相对湿度	房间相对湿度	芳族化合物/醇
膜卷 # 15					
10%的实施例 III					
在 PVDC 中	72	22.22	0.25Aw	60%相对湿度	芳族化合物/醇
20%的实施例 III					
在 PVDC 中					
5%的实施例 III/					
丙烯酸系薄膜	72	22.22	房间相对湿度	房间相对湿度	芳族化合物/醇
10%的实施例 III/					
丙烯酸系薄膜					
膜卷 7	72	22.22	房间相对湿度	房间相对湿度	粗挥发油
膜卷 5					
膜卷 8					
膜卷 12	72	22.22	房间相对湿度	房间相对湿度	粗挥发油
膜卷 15					

³ 7ppm 的芳族化合物加 20 ppm 的 ETOH.

⁴ 40 ppm 的粗挥发油

5

试验结果表明,在本发明的热塑性薄膜中包含相容性的环糊精可明显地提高阻挡性能,这是通过降低各种渗透物的传输率而实现的.用于显示在传输率上的改进的数据被示于以下的数据表格中.

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中传输率的比较

10

温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度 %

环境: 房间相对湿度 %

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物</u> <u>的传输率*</u>	<u>芳族化合物超</u> <u>过对比薄膜的</u> <u>改进百分比</u>	<u>总挥发物</u> <u>的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜的</u> <u>总粗挥发物的改</u> <u>进百分比</u>
对比薄膜	3.35E-04	0 %	3.79E-04	0 %
1.0%CS-001 (膜卷 # 2)	3.18E-04	5 %	3.61E-04	5 %
1.0%CS-001 (膜卷 # 3)	2.01E-04	40 %	2.55E-04	33 %
1.0%CS-001 (膜卷 # 5)	2.67E-04	20 %	3.31E-04	13 %
1.0%CS-001 (膜卷 # 6)	3.51E-04	-5 %	3.82E-04	-1 %

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度

5 环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜的总粗</u> <u>挥发油的改进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷 # 1)	7.81E-03	0 %
0.5%CS-001 (膜卷 # 7)	7.67E-03	2 %
1%CS-001 (膜卷 # 5)	7.37E-03	6 %
2%CS-001 (膜卷 # 8)	6.53E-03	16 %

* $\frac{\text{qm} \cdot 0.001\text{in. (0.025mm)}}{100\text{in}^2(0.0645\text{m}^2) \cdot 24\text{hrs}}$

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

10 温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度

环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物 的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜 的芳族化合物 的改进百分比</u>	<u>总挥发物的 传输率*</u>	<u>超过对比薄膜 的总挥发物的 改进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷 # 1)	5.16E-04	0 %	5.63E-04	0 %
1.0%CS-001 (膜卷 # 5)	4.01E-04	22 %	5.17E-04	8 %
2.0%CS-001 (膜卷 # 8)	2.91E-04	44 %	3.08E-04	45 %

改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度

5 环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜的粗挥 发油的改进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷 # 1)	7.81E-03	0 %
0.5%CS-001 (膜卷 # 7)	7.67E-03	2 %
1%CS-001 (膜卷 # 5)	7.37E-03	6 %
2%CS-001 (膜卷 # 8)	6.53E-03	16 %

* $\frac{qm \cdot 0.001in.(0.025mm)}{100in^2(0.0645m^2) \cdot 24hrs}$

在改性 β -环糊精-LLDPE 薄膜中的传输率的比较

温度: 72° F (22.22°C)

10 样品侧: 0.25A_w

环境: 60%相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物 的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜 的芳族化合物 的改进百分比</u>	<u>总挥发物 的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜 的总挥发物的 改进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷 # 1)	3.76E-04	0 %	3.75E-04	0 %

0.5%CS-001 (膜卷#7)	2.42E-04	36%	2.41E-04	36%
1%CS-001 (膜卷#5)	3.39E-04	10%	3.38E-04	10%
2%CS-001 (膜卷#8)	2.48E-04	34%	2.47E-04	34%

在改性 β -环糊精-LPDE薄膜中的传输率的比较

温度: 105° F (40.56℃)

样品侧: 房间相对湿度

5 环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜的芳族化合物的改进百分比</u>	<u>总挥发物的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜的总挥发物的改进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷#1)	1.03E-03	0%	1.13E-03	0%
1%CS-001 (膜卷#2)	5.49E-04	47%	5.79E-04	49%
1%CS-001 (膜卷#3)	4.74E-04	54%	5.00E-04	56%
1%CS-001 (膜卷#4)	6.41E-04	38%	6.83E-04	40%
1%CS-001 (膜卷#5)	5.22E-04	49%	5.54E-04	51%
1%CS-001 (膜卷#6)	4.13E-04	60%	4.39E-04	61%
2%CS-001 (膜卷#8)	5.95E-04	42%	6.18E-04	45%
1%TMSE (膜卷#12)	8.32E-04	19%	8.93E-04	21%

$$* \frac{qm \cdot 0.001in.(0.025mm)}{100in^2(0.0645m^2) \cdot 24hrs}$$

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

温度: 105° F (40.56°C)

样品侧: 房间相对湿度

环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物</u> <u>的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜</u> <u>的芳族化合物</u> <u>的改进百分比</u>	<u>总挥发物的</u> <u>传输率*</u>	<u>超过对比薄膜的</u> <u>总挥发物的改</u> <u>进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷 # 1)	4.34E-04	0 %	4.67E-04	0 %
0.5%CS-001 (膜卷 # 7)	4.03E-04	7 %	4.41E-04	6 %
1.0%CS-001 (膜卷 # 5)	5.00E-04	-15 %	5.33E-04	-14 %
2.0%CS-001 (膜卷 # 8)	3.96E-04	9 %	3.94E-04	16 %

5

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度

环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合</u> <u>物的传输</u> <u>率*</u>	<u>超过对比薄膜</u> <u>的芳族化合物</u> <u>的改进百分比</u>	<u>总挥发物的</u> <u>传输率*</u>	<u>超过对比薄膜</u> <u>的总挥发物的</u> <u>改进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷 # 1)	3.09E-04	0 %	3.45E-04	0 %
0.5%TMSE (膜卷 # 13)	2.50E-04	19 %	2.96E-04	14 %
0.5%TMSE (膜卷 # 14)	2.37E-04	23 %	2.67E-04	33 %
1%TMSE (膜卷 # 9)	2.67E-04	14 %	3.05E-04	12 %

1%TMSE	4.85E-04	-57%	5.27E-04	-53%
(膜卷 # 10)				
1%TMSE	2.58E-04	17%	2.92E-04	15%
(膜卷 # 11)				
1%TMSE	2.15E-04	31%	2.55E-04	26%
(膜卷 # 12)				
2%TMSE	2.54E-04	18%	3.04E-04	12%
(膜卷 # 15)				
2%TMSE	2.79E-04	10%	3.21E-04	7%
(膜卷 # 16)				
2%TMSE	2.81E-04	9%	3.24E-04	6%
(膜卷 # 17)				
* $\frac{\text{gm} \cdot 0.001\text{in.} (0.025\text{mm})}{100\text{in}^2 (0.0645\text{m}^2) \cdot 24\text{hrs}}$				

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

5 温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度

环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物的</u>	<u>超过对比薄膜的粗挥发油的改</u>
	<u>传输率*</u>	<u>进百分比</u>
对比薄膜 (膜卷 # 1)	9.43E-03	0%
1%TMSE (膜卷 # 12)	1.16E-02	-23%
2%TMSE (膜卷 # 15)	1.56E-02	-65%

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

10 温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度

环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物</u>	<u>超过对比薄膜的</u>	<u>总挥发物</u>	<u>超过对比薄膜</u>
	<u>的传输率*</u>	<u>芳族化合物的改</u>	<u>的传输率*</u>	<u>的总挥发物的</u>
		<u>进百分比</u>		<u>改进百分比</u>

对比薄膜 (膜卷 # 1)	8.36E-04	0 %	9.05E-04	0 %
0.5%TMSE (膜卷 # 14)	6.77E-04	19 %	7.25E-04	20 %
2%TMSE (膜卷 # 15)	6.36E-04	24 %	6.81E-04	25 %

$$* \frac{\text{qm} \cdot 0.001\text{in.} (0.025\text{mm})}{100\text{in}^2 (0.0645\text{m}^2) \cdot 24\text{hrs}}$$

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

5 温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 0.25Aw

环境: 60% 相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物</u> <u>的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜</u> <u>的芳族化合物</u> <u>的改进百分比</u>	<u>总挥发物</u> <u>的传输率</u> <u>*</u>	<u>超过对比薄膜</u> <u>的总挥发物的</u> <u>改进百分比</u>
PVdC 对比薄膜	6.81E-05	0 %	1.05E-04	0 %
PVdC w/10%HP B-CyD	1.45E-05	79 %	2.39E-05	77 %
PVdC w/20%HP B-CyD	9.71E-05	-42 %	1.12E-04	-7 %

在改性 β -环糊精-LPDE 薄膜中的传输率的比较

10 温度: 72° F (22.22°C)

样品侧: 房间相对湿度

环境: 房间相对湿度

<u>样品标记</u>	<u>芳族化合物</u> <u>的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜</u> <u>的芳族化合物</u> <u>的改进百分比</u>	<u>总挥发物</u> <u>的传输率*</u>	<u>超过对比薄膜</u> <u>的总挥发物的</u> <u>改进百分比</u>
对比用丙烯酸系 薄膜	2.07E-06	0 %	2.10E-05	0 %

5%HP B-CyD/丙 1.50E-06 27% 2.07E-05 1%

烯酸系薄膜

10%HP B-CyD/丙 4.13E-06 -100% 4.30E-05 -105%

烯酸系薄膜

* $\frac{\text{qm} \cdot 0.001\text{in.} (0.025\text{mm})}{100\text{in}^2 (0.0645\text{m}^2) \cdot 24\text{hrs}}$

我们发现，我们能够由液体涂料组合物制成阻挡薄膜或涂层。这些组合物可以是水基或溶剂基的。我们制备了一系列包含羟丙基 β CD 的水性涂料。其中一种涂料是由 10% 的丙烯酸系乳液（购自 Polyscience, Inc. 的分子量为大约 150000 的聚丙烯酸聚合物）制得的。这种 10% 的丙烯酸系乳液包含 5 重量% 和 10 重量% 的羟丙基 β CD。在层压两薄膜之前，这些溶液可用于手工涂布试验薄膜样品。通过使用人力压辊可将这些涂料涂于包含 0.5% 乙酰化 β CD（膜卷 №7）的线性低密度聚乙烯薄膜，并涂于包含 2% 乙酰化 β CD（膜卷 №8）的第二薄膜，然后将薄膜层压。将涂布的样品放入一真空层压压机中以去除薄膜层间的气泡。丙烯酸系涂层的厚度为大约 0.0002 英寸（0.000051mm）。以相同方式制备不含任何羟丙基 β CD 的丙烯酸系涂布的对比薄膜。用朝向测试单元中环境瓶侧的 0.5% 乙酰化 β CD 薄膜测试多层结构。

第二种涂料是由购自 Dagax Laboratories, Inc. 的 1,1-二氯乙烯胶乳（PVDC, 60 重量% 的固体）制得的。这种 PVDC 胶乳涂料是用两种含量的羟丙基 β CD—10 重量% 和 20 重量% 的衍生环糊精制得的。在将两薄膜层压在一起之前，这些溶液可用于手工涂布到线性低密度聚乙烯试验薄膜样品上。通过使用人力压辊将涂料涂于两对比薄膜（被卷成薄膜）上，然后层压在一起。在层压过程中，这些薄膜没有展开。将所有的涂布的样品放入一真空层压压机中以去除薄膜层间的气泡。PVDC 涂层的厚度为大约 0.0004 英寸（0.0001mm）。以相同方式制备不含羟丙基 β CD 的 PVDC 涂布的对比薄膜。这些涂层适合作为纤维素质纸幅的涂层。这种涂层是与涂布薄膜相似的方式形成的。

用于显示在传输率上的改进的制备实施例的数据是使用以下一般性测试方法得到的。

方法总述

这种方法涉及使用静态浓度梯度的实验技术用来测定所选的有机分子穿过食品包装薄膜的渗透性。通过在渗透测试单元实现各种储存湿度、食品的水分活度和温度条件并采用在以前被测食品中所发现的有机分子浓度以模拟包装外有机物蒸汽，该试验方法得以模拟加速适用期测试条件。该方法可以测定以下化合物：乙醇、甲苯、对二甲苯、邻二甲苯、1, 2, 4-三甲苯、萘、粗挥发油溶剂混合物等。

临界值

环境试验化合物	气味浓度 $\mu\text{l/L ppm}$	单元浓度 $\mu\text{l/L ppm}$
乙醇	5-5000	20
甲苯	0.10-20	3
对二甲苯	0.5	2
邻二甲苯	0.03-12	1
1, 2, 3-三甲苯	NA	0.5
萘	0.001-0.03	0.5
粗挥发油溶剂混合物	NA	40

表 1. 渗透试验化合物

在一典型的渗透实验中，包括三个步骤。它们是 (a) 仪器灵敏度的校正，(b) 用于测量传输和扩散率的薄膜测试，和 (c) 渗透实验的质量控制。

薄膜样品是在一封闭体积的渗透装置中进行测试的。用火焰电离检测器 (FID) 操作的高分辨气相色谱仪被用于测量累积渗透物浓度随时间变化的函数关系。

样品侧和环境侧的测试化合物的浓度是从各化合物的响应因子或校正曲线计算出来的。如果需要渗透物质量的话，可再为每组渗透单元进行浓度的体积校正。

绘制了薄膜的向上气流 (环境) 和向下气流 (样品) 侧的累积渗透物浓度随时间变化的图。渗透物的扩散率和传输率可从渗透曲线上的数据计算出来。

1.0 设备和试剂

1.1 设备

配有火焰电离检测器、具有 1ml 取样环管和数据积分器的六孔加热

取样阀的气相色谱仪 (HP 5880)

J&W 毛细管柱 DB-5, 30M × 0.250mm ID, 1.0umdf

玻璃渗透测试单元或瓶。两个容积为大约 1200ml (环境单元或加料侧) 和 300ml (样品单元或渗透侧) 的玻璃瓶。

5 渗透单元夹圈 (2)。

渗透单元铝密封圈 (2)。

天然橡胶隔膜, 8mm 外径 (OD) 的标准壁或 9 mm 外径 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

各种实验室玻璃制品和注射器。

10 各种实验室物品。

1.2 试剂

试剂水。在有意义的化学分析中的最低察觉限度 (MDL) 下也观察不到其中干扰的水。使用水纯化系统以生成试剂水, 该水在使用前已煮沸至 80% 体积, 然后密封并冷却至室温。

15 乙醇/芳族化合物的标准原料溶液。乙醇 (0.6030 克)、甲苯 (0.1722 克)、对二甲苯 (0.1327 克)、邻二甲苯 (0.0666 克)、三甲苯 (0.0375 克) 和萘 (0.0400 克) 被封装在 1ml 的密闭玻璃安瓿中。标准的粗挥发油混合物是包含大约二十 (20) 种各别的脂族烃化合物的商品涂料溶剂混合物, 可得自 Sunnyside Corporation, Consumer Products
20 Division, Wheeling, IL..

Triton X-100. 壬基酚非离子表面活性剂 (Rohm 和 Hass)。

2.0 标准溶液的制备

2.1 渗透工作标准溶液

25 使用渗透测试标准原料溶液。这些标准溶液是通过称量纯净的合格的对比化合物来制备的, 实际重量和重量百分比已给出。

乙醇/芳族化合物的工作标准溶液是通过将 250 μl 的标准原料溶液注入 100ml 的包含 0.1 克表面活性剂 (Triton X-100) 的试剂水中而制得的。重要的是, 在加入渗透标准原料溶液之前, Triton X-100 应完全溶解在试剂水中。这将保证测试化合物在水中的分散。此外, 每次等分试样时, 应充分混合工作标准溶液。建议将工作标准溶液转移到
30 没有液上空间的上部卷曲的瓶中以使损失最小化, 其中损失是因用于制备标准溶液的容量瓶中的大的液上空间而产生的。

粗挥发油混合物的工作标准溶液是通过将 800 μ l 的“纯净的”粗挥发油溶剂混合物注入到 100 毫升的包含 0.2 克表面活性剂 (Triton X-100) 的试剂水中而制得的。

为了短期储存, 应将打开的原料标准溶液从钩扣盖的玻璃瓶转移到上部卷曲的瓶中。玻璃瓶可储存在防震冰箱或冷藏箱中。

2.2 校正标准溶液

三种最低浓度的校正标准溶液是通过向度量瓶中加入大量的工作标准溶液并用试剂水稀释至一定体积而制得的。其中制得的一种标准溶液的浓度接近方法检测极限值, 但在其之上。其他浓度则对应于预期的环境和样品侧单元浓度范围。

3.0 样品的制备

3.1 薄膜样品的制备

使用前, 将环境瓶和取样瓶在肥皂水中洗涤, 用去离子水进行彻底漂洗, 然后烘干。洗净之后, 每个瓶配以橡胶隔膜。

按照铝密封圈的内径, 用刮尺来切割薄膜测试样品。薄膜测试样品的直径对于防止沿着切割边四周的扩散损失是重要的。将薄膜样品、铝密封圈、和测试瓶组装起来。

将测试单元准备好。首先, 用干燥的压缩空气冲洗取样瓶和环境瓶, 这样可去除样品和环境瓶中的湿气。这是通过用针在样品体系和环境隔膜上穿孔并给组合件装上管子而实现的, 这使得受控的干燥气流能够同时通过两个瓶。用夹圈松开瓶以消除在薄膜的两侧所产生的压力。在冲洗两个瓶大约 10 分钟之后, 去掉针并紧固夹圈, 密封两瓶间的薄膜。使用橡胶圈的铝垫圈以保证气密性。

用每 300ml 瓶容积 2 μ l 的水注入样品侧。由于取样瓶的体积发生变化, 水也随着体积的改变而改变。在 72° F 下, 300ml 瓶容积中的 2 μ l 水可比得上水分活度产品的 0.25。然后, 将按照 2.1 部分准备的 40 μ l 的渗透用乙醇/芳族化合物工作标准溶液或 40 μ l 的挥发油混合物工作标准溶液注入环境瓶中。在 72° F 下, 每种工作标准溶液将产生 60% 的相对湿度, 其中 1200ml 容量瓶中的渗透物浓度 (百万分之几-体积/体积) 在表 I 中给出。在该试验方法中, 通过使用湿度图确定湿度并由气体损失来计算渗透物浓度, 也可采用其他湿度或渗透物浓度。记录时间, 然后将渗透单元放入恒温调节炉中。将样品交错排列以适应

气相色谱法 (GC) 的试验时间。准备三个相同的渗透装置。为了控制质量 (QC)，进行三重分析。

在每次时间间隔结束时，从炉中取出一组样品中的一个。首先，用配有 1ml 取样环管的六孔加热取样阀来分析环境瓶。用 1ml 体积的环境侧或样品侧空气冲洗该环管。将环管放入毛细管柱。放入之后，手工启动 GC/FID 系统。从单个渗透实验的取样和环境侧可进行最多八次的 1ml 样品的注入。

样品侧和环境侧的测试化合物浓度是由每一化合物的校正曲线或响应因子 (等式 1 或 3) 计算出来的。如果需要渗透物质量的话，可再为具体每组渗透瓶进行浓度的体积校正。

4.0 样品分析

4.1 仪器参数

采用以下方法参数由气相色谱法来分析标准溶液和样品：

柱：J&W 柱，DB-5，30M，0.250mm ID，1umdf

15 载体：氢气

分裂孔：9.4ml/min

注入口温度：105℃

火焰检测器温度：200℃

炉温 1：75℃

20 程序值 1：15℃

炉温 1：125℃

值 2：20℃

最终炉温：200℃

最终持续时间：2 分钟

25 六孔取样阀的温度设定为 105℃。

4.2 校正

使用以下测试化合物范围内的标准溶液制备三点校正溶液：

校正曲线范围

测试化合物	ppm (μL)
乙醇	2-20
甲苯	0.3-3
对二甲苯	0.2-2

邻二甲苯	0.1-1
1,2,4-三甲苯	0.05-0.5
萘	0.05-0.5
粗挥发油溶剂混合物	4.0-40

为了准备校正标准溶液，向容量瓶中的试剂水的等分试样中加入合适体积的工作标准溶液。

4.2.1 为校正曲线而进行的工作标准溶液的第二次稀释

5 5至1的稀释：将5ml的工作标准溶液置入25ml的容量瓶，塞紧，然后翻转容量瓶进行混合。

2.5至1的稀释：将10ml的工作标准溶液置入25ml的容量瓶，塞紧，然后翻转容量瓶进行混合。

10 分析每种校正标准溶液，并将化合物峰面积响应值与测试化合物在环境侧单元的浓度的关系制成表格。这些结果可用于画出每一化合物的校正曲线。粗挥发油溶剂混合物是一种含有大约二十(20)种各别的脂族烃化合物的商品油漆溶剂。通过将二十个单峰中的每个面积相加可确定随浓度变化的响应值。通过最小面积法可使一直线适用于校正曲线。然后计算每个测试化合物的校正曲线的斜率以确定未知浓度。平均响应

15 因子可用于代替校正曲线。

在每个工作日，工作校正曲线或响应因子必须通过测量一种或多种校正标准溶液而校验。如果任何化合物的响应变化超过20%，则必须使用新的校正标准溶液来重复该试验。如果结果仍不相符，则画出新的校正曲线。

20 4.3 校正曲线和方法检测校平样品的分析

值得推荐的色谱条件总结如上。

如上所述，每天校正系统。

检测并调节分裂孔速率并用皂膜流量计检测速率。

25 为了得到准确的数据，样品、校正标准溶液和方法检测校平样品必须在相同条件下进行分析。

校正标准溶液和方法检测样品仅对环境瓶中制备。这是通过使用直径为1/2英寸(0.127mm)的塑料圆盘和铝片圆盘作为环境法兰直径以代替取样瓶。将单密封圈置于环境玻璃法兰之上，然后是铝片，再后是

塑料圆盘。

5 用干燥的压缩空气冲洗环境瓶，这样可去除样品和环境瓶中的湿气。这是通过用针在样品体系和环境隔薄膜上穿孔并给组合件装上管子而实现的，这使得受控的干燥气流能通过瓶。用夹圈松开瓶以消除所产生的压力。在冲洗两个瓶大约 10 分钟之后，去掉针并紧固夹圈，贴着密封圈来密封铝片。

10 然后，将 40 μ l 的渗透用乙醇/芳族化合物工作标准溶液或工作标准溶液的第二次稀释物注入环境瓶中。另外将 40 μ l 的挥发油溶剂混合物或工作标准溶液的第二次稀释物注入环境瓶中。记录时间，然后将渗透单元放入恒温调节炉中。

30 分钟之后，从炉中取出环境瓶。用配有 1ml 取样环管的六孔加热取样阀来分析环境瓶。用 1ml 体积的环境侧或样品侧空气冲洗该环管。将环管放入毛细管柱。放入之后，手工起动 GC/FID 系统。

4.4 结果的计算

15 4.4.1 测试化合物的响应因子

为每一化合物的校正曲线斜率或响应因子 (RF) 计算出样品侧和环境侧的测试化合物浓度。如果需要渗透物质量的话，可再为具体每组渗透单元进行浓度的体积校正。

$$\text{以 ppm 计的化合物浓度} = \frac{\text{峰面积}}{\text{校正曲线的斜率}} \quad (1)$$

$$\text{化合物的特定 RF} = \frac{\text{以 ppm 计的化合物浓度}}{\text{峰面积}} \quad (2)$$

$$\text{以 ppm 计的化合物浓度} = \text{峰面积} \times \text{RF} \quad (3)$$

25 绘制了薄膜的向上气流 (环境) 和向下气流 (样品) 侧的累积渗透物质量随时间变化的图。渗透物的扩散率和传输率可从渗透曲线上的数据计算出来。

4.4.2 传输率

30 当渗透物不与聚合物反应时，渗透系数 R 通常是渗透物-聚合物体系的特征。在许多气体如氢气、氮气、氧气、和二氧化碳渗透过许多聚合物时，情况就是如此。如果渗透物与聚合物分子反应，这如同在本方法中使用的渗透测试化合物的情形，R 不再恒定，而可能取决于压力、

薄膜的厚度、和其他条件。在这种情况下，单个的 P 值不能代表聚合物薄膜特有的渗透性，而且，为了得到完整的聚合物渗透性的分布图，有必要知道 P 对于所有可能变量的相关性。在这些情况下，当渗透物在特定温度的饱和蒸汽压力下透过薄膜时，从实用目的出发，常使用传输率 Q。

5 薄膜对水和有机化合物的渗透性通常是这样表示的。

$$P = \frac{(\text{渗透物的数量})(\text{薄膜的厚度})}{(\text{面积})(\text{时间})(\text{压力} - \text{穿过薄膜的下降值})} \quad (4)$$

$$Q = \frac{(\text{渗透物的数量})(\text{薄膜的厚度})}{(\text{面积})(\text{时间})} \quad (5)$$

10 在本申请中，Q 是以单位

$$\frac{qm - 0.001 \text{ 英寸} (0.025\text{mm})}{100 \text{ 英寸}^2 (0.0645\text{m}^2) - \text{天}}$$

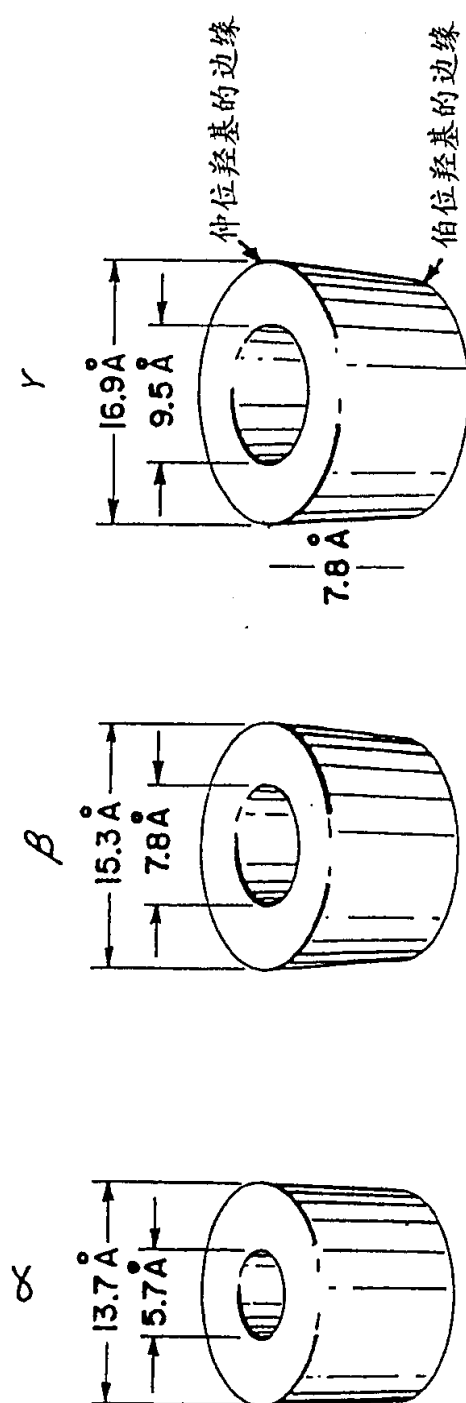
来表示的。

确定渗透系数时的一个主要变量是穿过薄膜的压力下降值。由于传
15 输率 Q 在其量纲中不包括压力或渗透物浓度，所以，为了将 Q 与 P 关联起来，有必要知道在测量条件下的蒸汽压力或渗透物浓度。

从环境侧到样品侧的穿过薄膜的压力下降值主要归因于水蒸气的压力。水分浓度或湿度不能保持恒定且不是在分析有机化合物的时间间隔内测定的，因此穿过薄膜的压力是不能确定的。

20 包含各种相容环糊精衍生物的热塑性薄膜的以上的实施例可在各种不同的热塑性薄膜中得以体现。还有，各种不同的相容的环糊精衍生物可用于本发明。最后，薄膜可用包括挤出和水分散液涂布在内的各种薄膜生产技术来制造以产生有用的阻挡层。

25 以上的详细说明、取代环糊精的例子、包含环糊精的挤制的热塑性材料纤维素质纸幅层压物和涂布的纤维素质纸幅层压物以及试验数据为理解本发明的技术方面提供了基础。然而，由于本发明可由各种实施方案来构成，因此本发明属于权利要求书的范围内。



环糊精的尺寸

图 1