



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104080715 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201280061224.2

(22)申请日 2012.05.23

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104080715 A

(43)申请公布日 2014.10.01

(30)优先权数据

2011905383 2011.12.22 AU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.06.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2012/000577 2012.05.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/090973 EN 2013.06.27

(73)专利权人 普朗蒂克科技有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

(72)发明人 尼古拉斯·约翰·麦卡弗里

R·卡里尔

尼古拉斯·罗伊·奥克利

B·莫里斯

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51)Int.Cl.

B65D 81/18(2006.01)

B65D 81/24(2006.01)

B32B 27/06(2006.01)

C08L 3/02(2006.01)

审查员 王菊梅

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

多层膜

(57)摘要

在此提供了一种包括淀粉层和至少一个其他层的多层膜。该多层膜具有优异的阻隔特性。该淀粉层包括具有小于1.5的取代度的改性淀粉。合适的其他层包括聚烯烃。该多层膜在包装，特别是包装食品方面找到了用途。

1. 一种多层膜, 该多层膜包括:

(a) 至少一个包含改性淀粉的淀粉层; 以及

(b) 至少一个具有小于在38°C和90%相对湿度下测量的 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 的水蒸气渗透系数的其他层; 并且

其中该至少一个淀粉层的总厚度大于该多层膜的总厚度的30%, 并且其中该改性淀粉具有小于1.5的取代度;

其中, 所述多层膜的氧渗透系数在50%相对湿度下保持低于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot\text{atm}$ 至少十天。

2. 根据权利要求1所述的多层膜, 其中该至少一个其他层的水蒸气渗透系数为小于 $0.5\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的多层膜, 其中该至少一个其他层的水蒸气渗透系数为小于 $0.2\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该至少一个淀粉层的总厚度大于该多层膜的总厚度的40%。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该至少一个淀粉层的总厚度大于该多层膜的总厚度的50%。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该至少一个其他层包括聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯或它们的混合物。

7. 根据权利要求6所述的多层膜, 其中该聚烯烃选自由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯和丙烯的互聚物以及乙烯或丙烯与一种或多种 $\text{C}_4\text{-C}_{10}\alpha$ -烯烃的互聚物、环烯烃聚合物和共聚物、化学改性的聚烯烃以及它们的混合物组成的组。

8. 根据权利要求7所述的多层膜, 其中丙烯均聚物是双轴取向的聚丙烯。

9. 根据权利要求6所述的多层膜, 其中该聚烯烃选自由高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、聚丙烯以及它们的混合物组成的组。

10. 根据权利要求9所述的多层膜, 其中聚丙烯是双轴取向的聚丙烯。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜包括一个内淀粉层和两个外聚烯烃层。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该至少一个淀粉层通过一种粘合剂固定到该至少一个其他层上。

13. 根据权利要求12所述的多层膜, 其中该粘合剂包括一种聚氨酯和/或聚氨酯脲。

14. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该多层膜的总厚度是在10与1000微米之间。

15. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该至少一个淀粉层具有在100与600微米之间的总厚度, 并且该至少一个其他层具有在10与400微米之间的总厚度。

16. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该至少一个淀粉层具有在10与60微米之间的总厚度, 并且该至少一个其他层具有在5与40微米之间的总厚度。

17. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该改性淀粉包括一种高直链淀粉。

18. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该改性淀粉是化学改性的以使用选自醚和酯以及它们的混合物组成的组中的官能团取代羟基官能团。

19. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜, 其中该改性淀粉被化学改性为包括羟

烷基C₂₋₆基团或通过羧酸的酸酐反应进行改性。

20. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜,其中该至少一个淀粉层进一步包括至少一种水溶性聚合物。

21. 根据权利要求20所述的多层膜,其中该至少一种水溶性聚合物选自由聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯以及它们的混合物组成的组。

22. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜,其中该至少一个淀粉层进一步包括至少一种增塑剂。

23. 根据权利要求22所述的多层膜,其中该至少一种增塑剂包括一种或多种多元醇。

24. 根据权利要求1至3中任一项所述的多层膜,其中,该至少一个淀粉层包括一种或多种纳米材料。

25. 根据权利要求24所述的多层膜,其中,所述纳米材料包括粘土。

26. 根据权利要求24所述的多层膜,其中,所述纳米材料包括改性粘土。

27. 根据权利要求26所述的多层膜,其中,所述改性粘土是疏水改性的层状硅酸盐粘土。

28. 根据权利要求27所述的多层膜,其中,所述疏水改性的层状硅酸盐粘土是用包含长链烷基的表面活性剂改性的粘土,其中极性取代基不附接到该长链烷基上。

29. 一种制造权利要求1至28中任一项所述的多层膜的方法,其中该方法包括共挤出、涂布、流延或薄膜吹塑的步骤中的至少一种。

30. 权利要求1至28中任一项所述的多层膜在包装中的用途。

31. 权利要求1至28中任一项所述的多层膜在包装食品中的用途。

32. 一种包含权利要求1至28中任一项所述的多层膜的制品。

33. 根据权利要求32所述的制品,其中该制品是一种包装。

多层膜

技术领域

[0001] 本发明涉及具有基于淀粉层的多层膜以及它们的制备方法。尽管不是排他性的，该膜特别地在食品的包装中找到用途。

[0002] 发明背景

[0003] 多层膜在食品工业中作为包装材料找到广泛用途。在这类应用中不仅包装材料必须包含食品，还必须保存产品。食品就其本质而言是易变质的，并且包装材料的特性将极大地影响给定食品的有用的货架期。在氧气的存在下，可以加速化学变化(如氧化)和微生物生长。因此，控制包装内的氧气含量或氧气进入包装内的速率通常是阻隔包装的最关键属性之一。

[0004] 多层阻隔通常构造为极性聚合物作为内层，该内层上覆盖有非极性聚合物。前者用作一种气体阻隔，而后者用作具有低水蒸汽透过率的疏水性表层以防止内层中的快速吸水性。通常利用聚烯烃表层来覆盖一个极性聚合物层，例如，聚乙烯表层覆盖一种聚乙烯-乙烯醇共聚物(PE-EVOH)。

[0005] EVOH共聚物在低湿度下(典型地在0至60%的范围内)显示出良好的氧气阻隔特性。然而，它们的气体阻隔特性在高湿度条件下(当湿度是在75%至90%的范围内时)显著地变差。事实上，由于EVOH的极性性质，这类膜总体上具有差的湿气阻隔。因此，EVOH典型地在两侧层压有聚烯烃来提供实际包装应用的阻隔特性以便保护EVOH不受湿度影响。然而，随着时间的推移足够的水分可以渗透聚烯烃疏水性表层，使得EVOH层的氧气阻隔特性将受到损害。

[0006] EVOH材料还要求使用粘合促进剂和/或结系层(tie-layer)树脂，以便它们充分结合到聚烯烃基底上。没有这类结系树脂，EVOH材料趋向从聚烯烃基底容易地剥离，从而导致阻隔特性的损失并且外观较差。

[0007] EVOH的另一个缺点是它是较昂贵的。此外，从可再生的观点来看，EVOH完全来自化石燃料。

[0008] 提供一种具有优异的阻隔特性(特别是在高湿度下)的多层膜，并且该多层膜利用廉价的、可再生材料将是所希望的。

[0009] 发明概述

[0010] 根据第一方面，在此提供了一种多层膜，该多层膜包括：

[0011] (a) 至少一个包含改性淀粉的淀粉层；以及

[0012] (b) 至少一个具有小于在38℃和90%相对湿度下测量的 $1\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 的水蒸气渗透系数的其他层；并且其中该至少一个淀粉层的总厚度是大于该多层膜的总厚度的20%，并且其中该改性淀粉具有小于1.5的取代度。

[0013] 优选该至少一个其他层的水蒸气渗透系数在38℃和90%相对湿度下测量的为小于 $0.5\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ ，更优选在38℃和90%相对湿度下测量的小于 $0.2\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{hr}\cdot\text{atm}$ 。

[0014] 优选该至少一个淀粉层的总厚度为大于该多层膜的总厚度的30%，更优选大于该

多层膜的总厚度的40%，甚至更优选大于该多层膜的总厚度的50%。在一些实施例中，该至少一个淀粉层的总厚度为大于该多层膜的总厚度的60%。

[0015] 该多层膜具有低的氧渗透系数(OPC)。在一些实施例中，该多层膜具有在-50%相对湿度(RH)下小于 $0.6\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC。优选地，该多层膜具有在50%RH下小于 $0.3\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC并且更优选在50%RH下小于 $0.2\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC。最优选地，该多层膜具有在50%RH下小于 $0.1\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC并且特别优选该多层膜具有在50%RH下小于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC。

[0016] 在一些实施例中，该多层膜具有在75%相对湿度(RH)下小于 $1.2\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC。优选该多层膜具有在75%RH下小于 $0.6\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC并且更优选在75%RH下小于 $0.2\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC。最优选地，该多层膜具有在75%RH下小于 $0.1\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC并且特别优选该多层膜具有在75%RH下小于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 的OPC。

[0017] 在一些实施例中，OPC在50%RH下保持低于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ ，持续一段延长的时间。优选地，OPC在50%RH下保持低于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 至少十天，更优选地，OPC在50%RH下保持低于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 20天，最优选地，OPC在50%RH下保持低于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 三十天。在一个特别优选的实施例中，OPC在50%RH下保持低于 $0.05\text{cm}^3\text{mm}/\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot \text{atm}$ 三十天。

[0018] 因此，该多层膜具有就随长时间氧气阻隔特性而言增强的性能。虽然不希望被理论所束缚，认为即使当在该至少一个淀粉层中的水分含量是相对高时，该至少一个淀粉层的高持水量的作用是延长氧气阻隔效果的寿命。

[0019] 关于气体阻隔特性的这类长寿命在延长包装的易变质食品的货架期方面显然是所希望的。

[0020] 有利地，从可再生观点来看，多层膜含有高比例的可生物降解的淀粉。

[0021] 多层膜的厚度以及多层膜中每个层的厚度可根据最终用途应用的确切性质而变化。

[0022] 优选地，该多层膜的总厚度是在10与1000微米之间。在一个实施例中，该多层膜的总厚度为在10与100微米之间，更优选在20与80微米之间。在另一个实施例中，该多层膜的总厚度是在100与1000微米之间，更优选在200与800微米之间。

[0023] 在一些实施例中，该至少一个淀粉层的总厚度是在5与600微米之间。在一个实施例中，该至少一个淀粉层的总厚度是在5与50微米之间，优选在10与40微米之间。在其他实施例中，该至少一个淀粉层的总厚度是在100与600微米之间，优选在150与450微米之间。

[0024] 在一些实施例中，该至少一个其他层的总厚度是在5与400微米之间。在一个实施例中，该至少一个其他层的总厚度是在5与25微米之间，优选在10与20微米之间。在另一个实施例中，该至少一个其他层的总厚度是在30与400微米之间，优选在30与300微米之间。

[0025] 在一个优选的实施例中，该至少一个淀粉层具有在100与600微米之间的总厚度，并且该至少一个其他层具有在10与400微米之间的总厚度。在另一个优选的实施例中，该至少一个淀粉层具有在100与400微米之间的总厚度，并且该至少一个其他层具有在40与250微米之间的总厚度。

[0026] 在另一个优选的实施例中，该至少一个淀粉层具有在10与60微米之间的总厚度，

并且该至少一个其他层具有在5与40微米之间的总厚度。

[0027] 其他层

[0028] 可以选择一种或多种其他层来赋予完成的多层膜一定的物理和美学特性。这些特性可以包括,例如,防雾、强度、热封性、颜色或透明度。在一些实施例中,特别优选的其他层是具有低水蒸汽透过率的那些。

[0029] 在一些实施例中,该至少一个其他层包括聚烯烃、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚氯乙烯和聚偏二氯乙烯或它们的混合物。在一个实施例中,该其他层的每一个可包括一种多组分的混合物。在其他实施例中,这些其他层中的一个或多个可以由不同材料的多层组成。在另外的实施例中,这些其他层中的每一个可以包括不同的材料。

[0030] 在一些实施例中,用于制备聚烯烃膜层的合适的聚烯烃选自自由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯和丙烯的互聚物以及乙烯或丙烯与一种或多种 C_4-C_{10} α -烯烃的互聚物、环烯烃聚合物和共聚物、双轴取向的聚丙烯、以及它们的混合物组成的组。

[0031] 在一些实施例中,合适的聚烯烃选自乙烯或丙烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物。可以优选利用高密度聚乙烯和线性低密度聚乙烯这两者。

[0032] 合适的线性低密度聚乙烯(LLDPE)包括乙烯与 α -烯烃(约5wt.%至约15wt.%)的共聚物。 α -烯烃包括1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等、和类似物、以及它们的混合物。LLDPE的密度是在约0.865至约0.925g/cm³的范围内。

[0033] 合适的高密度聚乙烯(HDPE)包括乙烯均聚物和乙烯与 α -烯烃(约0.1wt.%至约10wt.%)的共聚物。合适的 α -烯烃包括1-丁烯、1-己烯、1-辛烯等、和类似物、以及它们的混合物。HDPE的密度优选从约0.940至约0.970g/cm³。

[0034] 合适的环烯烃聚合物和共聚物包括降冰片烯或四环十二碳烯的聚合物和降冰片烯或四环十二碳烯与一种或多种 α -烯烃的共聚物。实例是环烯烃聚合物是Topas(泰科纳公司(Ticona))和Apel(三井公司(Mitsui))。

[0035] 在一些实施例中,可有利地使用聚烯烃和其他聚合物的共混物。可以选择流延聚丙烯(cPP)或双轴取向的聚丙烯(BOPP)来改善强度和低WVTR。可以选择聚对苯二甲酸乙酯(PET)用于强度和收缩性。

[0036] 在其他实施例中,可以使用改性的聚烯烃,如接枝的聚烯烃。一种优选的接枝的聚烯烃是马来酸酐接枝的聚烯烃。

[0037] 淀粉层

[0038] 该多层膜包括至少一个包括改性淀粉的淀粉层,其中该改性淀粉具有小于1.5的取代度。该取代度定义为每个脱水葡萄糖单元的取代基的平均数。因此,根据定义,淀粉的最大可能的取代度是3.0。

[0039] 在一个实施例中,该至少一个淀粉层包含高直链淀粉。优选地,基于该淀粉层的总重量,高直链淀粉的量是在按重量计5%与80%之间。

[0040] 在另一个实施例中,该改性淀粉是化学改性的以便使用选自醚和酯以及它们的混合物组成的组中的官能团取代羟基官能团。优选的酯包括庚酸酯或低级同系物。特别优选的酯包括乙酸酯。

[0041] 在另外的实施例中,该改性淀粉被改性为包括一个羟烷基 C_{2-6} 基团或通过与羧酸的酸酐反应进行改性。优选的改性淀粉被改性为包括一个羟基 C_{2-4} 基团。更优选的改性淀粉

被改性为包括一个羟丙基。

[0042] 在又另外的实施例中,该至少一个淀粉层包含一种水溶性聚合物。优选地,该淀粉层包含按重量计1%至20%的一种水溶性聚合物,更优选按重量计从4%至12%的一种水溶性聚合物。示例性的、但非限制性的水溶性聚合物选自聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇或它们的混合物组成的组。聚乙烯醇是特别优选的水溶性聚合物。

[0043] 在一些实施例中,该至少一个淀粉层可包括水,优选按重量计高达20%的水,更优选按重量计高达12%的水。在一些实施例中,水可作为一种增塑剂。

[0044] 在一些实施例中,该至少一个淀粉层的水分含量在环境%RH下总体上是平衡含水量。例如,平衡含水量的范围为从在低%RH下约4%至在高%RH下高于15%。

[0045] 在又另外的实施例中,该至少一个淀粉层包括一种或多种多元醇增塑剂,优选按重量计高达20%的一种或多种多元醇增塑剂,更优选按重量计高达12%的一种或多种多元醇增塑剂。示例性的、但非限制性的多元醇增塑剂选自山梨糖醇、甘油、麦芽糖醇、木糖醇、以及它们的混合物组成的组。

[0046] 在另一个实施例中,该至少一个淀粉层还可以包括按重量计高达50%的天然未改性的淀粉。

[0047] 在一些实施例中,该至少一个淀粉层包含淀粉和/或改性淀粉的混合物,例如,高和低直链淀粉的混合物,其中该淀粉组分的一种或多种可以被改性。

[0048] 在另外的实施例中,该至少一个淀粉层包括一种润滑剂。优选的润滑剂是C₁₂₋₂₂脂肪酸和/或C₁₂₋₂₂脂肪酸盐。优选地,C₁₂₋₂₂脂肪酸和/或C₁₂₋₂₂脂肪酸盐存在的量为按重量计高达5%。

[0049] 在一些实施例中,该至少一个淀粉层包括一种或多种纳米材料。优选地,该纳米材料在淀粉纳米复合材料内是剥离型的。示例性纳米材料包括粘土和改性粘土特别是“疏水改性的层状硅酸盐粘土”。优选的粘土包括蒙脱石、膨润土、贝得石(beidellite)、云母、锂蒙脱石、皂石、绿脱石、锌蒙脱石、蛭石、伊利石、麦羟硅钠石(magadite)、水羟硅钠石、硅镁石、铬膨润土或它们的混合物。

[0050] “疏水改性的层状硅酸盐粘土”或“疏水性粘土”优选地是通过与包含长链烷基(如长链烷基铵离子,例如单-或二-C_{12-C22}烷基铵离子)的表面活性剂交换改性的粘土,其中极性取代基(如羟基或羧基)不附接到该长链烷基上。合适的粘土的实例包括来自南方矿产品公司(Southern Clay Products Inc)的CLOISITE® 20A或CLOISITE® 25A。

[0051] 在一些实施例中,该淀粉层和/或其他层可以包含着色剂。

[0052] 粘合剂

[0053] 在一些实施例中,该至少一个其他层可以通过使用一种合适的粘合剂固定到该至少一个淀粉层上。这有助于最小化滑动并因此保持优异的阻隔性能。许多合适的粘合剂将是本领域技术人员容易清楚的。优选地,选择该粘合剂以便化学结合到该至少一个淀粉层上。优选的粘合剂包含一种或多种聚氨酯。

[0054] 有利地,粘合剂的使用克服或最小化了改性的或接枝的其他层被用作结系层的需要。因此,例如,标准膜聚乙烯等级可成功地在多层膜中用作聚烯烃的其他层。从成本考虑这是所希望的。

[0055] 其他合适的粘合剂包括EVA共聚物、丙烯酸共聚物 and 三元共聚物、离聚物、茂金属

衍生的聚乙烯、乙烯丙烯酸酯三元共聚物以及乙烯乙酸乙烯酯三元共聚物。

[0056] 本领域技术人员将熟悉适合于粘合各种类型的塑料的其他粘合剂层压技术,包括热活化的和UV活化的系统。示例性粘合剂包括,聚氨酯、环氧树脂、尼龙、丙烯酸和丙烯酸酯。

[0057] 多层膜的制备方法

[0058] 该多层膜可通过多种方法制成。该多层膜可通过共挤出、涂布、以及其他层压方法制成。该膜还可以通过流延或吹塑薄膜方法制成。

[0059] 共挤出倾向于使用结系层,并利用改性的其他层,如改性的(接枝的)聚烯烃。共挤出通常能实现更薄的总尺度(gauge)。层压更适合于利用粘合剂的更厚的多层膜。

[0060] 在一个实施例中,提供了包括一个内淀粉层以及两个外聚烯烃层的一种三层膜。在其他实施例中,可以在该淀粉层与聚烯烃层之间采用粘合剂层从而产生一个五层膜。

[0061] 应用

[0062] 本领域技术人员应理解,一种三层膜或五层膜仅是采用淀粉和其他层的许多可能的实施例之一。层的数目和它们的相对厚度可以根据膜的功能或最终用途进行调节。

[0063] 此外,可以设想包括在阻隔膜应用中通常使用的其他材料的另外的膜层。示例性的另外的膜层包括金属化膜、非聚合物膜和类似物。

[0064] 该多层膜有许多用途,包括要求低水蒸汽和氧透过率的食物袋、拉伸包装、食品包装膜、包装容器、包装盖。

[0065] 因此,在一个另外的方面,在此提供了根据前述实施例中任一项所述的多层膜在包装,优选在包装食品中的用途。

[0066] 在又一个方面,在此提供了一种包含根据前述实施例中任一项所述的多层膜的制品。一种优选的物品是食品包装,如容器、盖子、袋子、拉伸包装和膜。

[0067] 贯穿本说明书,术语“包括了”或“包括”或其之上的语法变体的使用应理解为指明所指特征、整数、步骤或组分的存在而不是排除未确切提及的一种或多种其他特征、整数、步骤、组分或其群体的存在或加入。

[0068] 本发明的详细说明

[0069] 现在将适宜地参考具体实施例和实例对本发明进行说明。这些实施例和实例仅是说明性的并且不应解释为限制本发明的范围。应理解的是如技术人员将清楚的,基于所描述的本发明的变体是在本发明的范围之内。类似地,本发明能够找到未在本文件中明确列举的区域内的应用,并且未对一些应用进行确切描述这个事实不应视为对本发明的全部应用的一种限制。

[0070] 聚烯烃

[0071] 合适的LLDPE、HDPE和聚丙烯可通过齐格勒(Ziegler)、单中心、或者任何其他的烯烃聚合催化剂来产生。齐格勒催化剂和助催化剂是本领域众所周知的。茂金属单中心催化剂是含有环戊二烯基(Cp)或Cp衍生物配体的过渡金属化合物。例如,美国专利号4,542,199传授了茂金属催化剂的制备。含有杂原子配体,例如,硼芳基(boraaryl)、吡咯基,氮杂硼啉基(azaboroliny)或喹啉基的非茂金属单中心催化剂也是本领域众所周知的。

[0072] HDPE也可以是多峰的。通过“多峰”是指聚合物包含至少两种组分,其中一种具有相对低的分子量,另外一种具有相对高的分子量。多峰聚乙烯可以使用产生多峰聚合物产

品的条件通过聚合来产生。这可以通过使用一种具有两个或更多个不同的催化位点的催化剂体系,或通过使用在不同阶段用不同的过程条件(例如不同的温度、压力、聚合介质、氢气分压等)的两阶段或多阶段聚合过程来实现。多峰HDPE可以使用一系列的反应器通过多级乙烯聚合,其中共聚单体的加成仅在反应器中的一个来产生。

[0073] 改性淀粉

[0074] 一种优选的改性淀粉组分是羟丙基化的直链淀粉。其他取代基可以是羟乙基或羟丁基以形成羟基醚取代,或可以使用酸酐如马来酸、苯二甲酸或辛烯基琥珀酸的酸酐来产生酯衍生物。取代度(在一个单元中被取代的羟基的平均数)优选为0.05至1.5。优选的淀粉是高直链玉米淀粉。另一种优选的淀粉是高直链木薯淀粉。一种优选的改性淀粉组分是羟丙基化的高直链淀粉(例如由国民淀粉化学公司(National Starch and Chemical Company)出售的ECOFILM®,或由Penford出售的Gelose®A939)。

[0075] 其他淀粉组分(如果使用的话)是任何市售的淀粉。这可以源自,例如,小麦、玉米、木薯、马铃薯、大米、燕麦、竹芋、以及豌豆来源。这些淀粉也可以是化学改性的。

[0076] 水溶性聚合物

[0077] 淀粉层的水溶性聚合物组分优选与淀粉相容,水溶性的,可生物降解的并具有与淀粉的处理温度相容的低熔点。聚乙烯醇是一种优选的聚合物,但可以使用乙烯-乙醇、乙烯乙酸乙烯酯的聚合物或与聚乙烯醇的共混物。优选的浓度范围为按重量计4%至12%,更优选8%至12%。

[0078] 增塑剂

[0079] 一些增塑剂和湿润剂是淀粉层有用的附加物,以便帮助处理和控制并稳定阻隔材料的机械特性,特别是减少对水分含量和相对湿度的依赖性。所希望的增塑剂含量主要取决于在(共)挤出过程和随后的吹塑或拉伸过程中所要求的处理行为以及最终产品所要求的机械特性。

[0080] 在选择合适的增塑剂方面,成本和食品接触是重要的问题。优选的增塑剂是多元醇(特别是山梨糖醇)与一种或多种其他多元醇(特别是甘油、麦芽糖醇、甘露糖醇和木糖醇)的混合物,但赤藻糖醇、乙二醇和二甘醇也是合适的。增塑剂起着三重作用:

[0081] 1.它提供了挤出配混过程以及层压过程的合适的流变性,

[0082] 2.它积极影响产品的机械特性,以及

[0083] 3.它可以作为一种抗凝沉剂或抗结晶剂。

[0084] 取决于特定的应用和共挤出或层压过程,优选的增塑剂含量为按重量计高达20%的淀粉层。

[0085] 山梨糖醇、甘油和麦芽糖醇的共混物特别适于改性配制品的机械特性,木糖醇以及木糖醇与山梨糖醇和甘油的共混物也是如此。OH基团的数目越多,增塑剂在降低结晶方面越有效。山梨糖醇、麦芽糖醇和木糖醇是特别好的湿润剂。甘油在处理过程中帮助溶解聚乙烯醇。当使用山梨糖醇自身时观察到结晶。一些多元醇(特别是山梨糖醇和甘油)可以显示出向表面迁移,其中或者可以在山梨糖醇的情况下形成不透明的结晶膜,或者在甘油的情况下形成油膜。共混各种多元醇不同程度地抑制了这种作用。稳定性可随着添加单硬脂酸甘油酯和硬脂酰乳酸钠作为乳化剂而提高。此外,用盐的协同作用导致对机械特性的影响更强。

[0086] 其他增塑剂

[0087] 聚乙二醇化合物可以用作乳化剂、增塑剂或湿润剂。聚环氧乙烷和聚乙二醇交替或同时还可以提供增加的耐水性,以防止可能导致多层结构(MLS)分层的溶胀。

[0088] 一种可替代的增塑剂是环氧化亚麻籽油或环氧化大豆油。这些添加剂是疏水的,可以提高材料的湿敏性。这些增塑剂(优选由乳化体系稳定化的)帮助处理,但不会导致显著地进一步减小杨氏模量。在PVC工业中更常用的其他增塑剂可以是合适的,包括柠檬酸三丁酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二异丁酸酯、以及乙酰基柠檬酸三乙酯。

[0089] 可以使用高达20%的湿润剂或水结合剂或胶凝剂,它们可以用作(共)增塑剂,如角叉菜胶、黄原胶、阿拉伯树胶、瓜尔胶或白明胶。可以使用其他湿润剂,如蔗糖或葡萄糖。生物聚合物(如角叉菜胶,典型地在食品中用作增稠剂并部分溶于冷水,完全溶于热水)适于调整机械特性。通过结合水,这些组分可以具有显著的增塑功能。可以添加白明胶来提高机械特性并降低湿敏性。黄原胶具有高的保水能力,并且还用作乳化剂并在淀粉组合物中具有抗凝沉作用。阿拉伯树胶也可以用作织构化助剂和成膜剂,并且亲水性碳水化合物和疏水性蛋白质使其能够水胶体乳化并且稳定的特性。瓜尔胶在淀粉组合物中具有类似的抗结晶化作用。另一种适合的湿润剂是三乙酸甘油酯。

[0090] 脂肪酸和/或脂肪酸盐

[0091] 脂肪酸和/或脂肪酸盐可以用作润滑剂。淀粉层优选包含按重量计在0.1%与1.5%之间的C₁₂₋₂₂脂肪酸和/或C₁₂₋₂₂脂肪酸盐。脂肪酸和/或脂肪酸盐组分更优选存在的浓度是0.6%至1%。硬脂酸是特别优选的组分。也可以使用硬脂酸的钠盐和钾盐。成本可以是在选择此组分时的一个因素,但月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、亚油酸和山嵛酸都是合适的。

[0092] 粘合剂

[0093] 基于聚氨酯的粘合剂特别适合于将其他层固定到淀粉层上。该聚氨酯粘合剂可以通过一种或多种异氰酸酯与淀粉层的反应原位制备。通过淀粉的表面羟基官能团与异氰酸酯的反应,形成了氨基甲酸酯官能团。优选的异氰酸酯是二异氰酸酯。本领域技术人员将能够从在聚氨酯合成领域中典型地采用的大范围中选择合适的异氰酸酯。

[0094] 可替代的,聚氨酯粘合剂可包含一种或多种多元醇。包含二异氰酸酯和多元醇的这类双组分系统是本领域众所周知的。

[0095] 该粘合剂可以含有或不含有溶剂。该溶剂可以是基于有机的或基于水的。

[0096] 示例性异氰酸酯包括亚甲基二苯基二异氰酸酯和甲苯二异氰酸酯。示例性多元醇包括聚醚多元醇如聚乙二醇或聚丙二醇以及聚酯多元醇,如基于己二酸酯的多元醇。

[0097] 实例

[0098] OTR使用ASTM F1927-98测量并且WVTR使用ASTM F1249-01测量。所有组分的重量表示为干重。

[0099] 实例1

[0100] 淀粉膜是通过将以下混合物挤出加工并流延成300μm的片材制备,该混合物是按重量计88.5%的改性淀粉(ECOFILM®,国民淀粉化学公司)、按重量计9%的聚乙烯醇(Elvanol® 71-30)、按重量计2%的Cloisite 20A(南方矿产品公司)和0.5%的硬脂酸。然后使用MOR无PU粘合剂(罗门哈斯公司(Rohm and Haas))在其每一侧粘合地层压100μm HDPE膜。该层压是在一个标准的层压机上进行的。

[0101] 将样品在50%和75%RH(对于OTR)和38°C/90%RH(对于WVTR)下调节2周并在平衡后测量。

[0102] 表1和2收集了结果。

[0103]

表 1				
样品	淀粉层厚度的标称%	氧透过率 (在 23°C 下, 1 atm 纯氧 的 $\text{cm}^3/\text{m}^2.24\text{h}$)		样品厚度 (微米)
PE/淀粉/PE	60	50% RH	< 0.05	507
			< 0.05	470
		75% RH	< 0.05	496
			< 0.05	468

[0104]

表 2			
样品	淀粉层厚度的标称%	水蒸汽透过率 (在 38°C, 90%RH 下 的 $\text{g}/\text{m}^2.24\text{h}$)	样品厚度 (微米)
PE/淀粉/PE 100/300/100	60	3.3	507
		3.2	470

[0105] 实例2&3

[0106] 淀粉膜通过将以下混合物挤出加工并流延成150 μm 的片材制备,该混合物是按重量计88.5%的改性淀粉(ECOFILM®,国民淀粉化学公司)、按重量计9%的聚乙烯醇(Elvanol® 71-30)、按重量计20%Cloisite20A(南方矿产品公司)和0.5%的硬脂酸。然后使用来自特种粘合剂和涂料公司(Specialty Adhesives and Coatings)的聚氨酯粘合剂体系在其每一侧粘合地层压50 μm (实例2)或35 μm (实例3)HDPE。该层压是在一个标准的层压机上进行的。

[0107] 将样品在50%和75%RH(对于OTR)和38°C/90%RH(对于WVTR)下调节2周并在平衡后测量。

[0108] 表3 收集了结果。

[0109]

表 3							
样品	淀粉层厚度的标称%	氧透过率 ($\text{cm}^3/\text{m}^2.24\text{h}$)				水蒸汽透过率 (在 38°C, 90%RH 下的 $\text{g}/\text{m}^2.24\text{h}$)	
		50% RH, 23°C	厚度 (微米)	75% RH, 23°C	厚度 (微米)	WVTR	厚度 (微米)
实例 2 PE/淀粉/PE	60	0.55	258	0.91	265	3.00	260
		0.46	262	0.98	254	3.22	255
实例 3 PE/淀粉/PE	68	0.51	222	1.03	228	5.16	225
		0.55	227	1.16	225	5.30	225

[0110] 实例4

[0111] 淀粉膜通过将以下混合物挤出加工并流延成350 μ m的片材制备,该混合物是按重量计90.5%的改性淀粉(ECOFILM®,国民淀粉化学公司)、按重量计9%的聚乙烯醇(Elvanol® 71-30)和按重量计0.5%的硬脂酸。然后使用来自特种粘合剂和涂料公司的聚氨酯粘合剂体系在其每一侧粘合地层压50 μ m HDPE。该层压是在一个标准的层压机上进行的。

[0112] 将样品在50%和75%RH(对于OTR)和38°C/90%RH(对于WVTR)下调节2周并在平衡后测量。

[0113] 表4 收集了结果。

[0114]

表 4							
样品	淀粉层厚度的标称%	氧透过率 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$				水蒸汽透过率 在 38°C, 90%RH 下的 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$	
		50% RH, 23°C	厚度 (微米)	75% RH, 23°C	厚度 (微米)	WVTR	厚度 (微米)
PE/淀粉/PE	78	0.05	465	0.15	465	3.25	472
		0.05	468	0.16	455	3.10	468

[0115] 实例5

[0116] 淀粉膜通过将以下混合物挤出加工并流延成350 μ m的片材制备,该混合物是按重量计90.5%的改性淀粉(ECOFILM®,国民淀粉化学公司)、按重量计9%的聚乙烯醇(Elvanol® 71-30)和按重量计0.5%的硬脂酸。然后使用来自特种粘合剂和涂料公司的聚氨酯粘合剂体系在其一侧粘合地层压50 μ m HDPE,并在另一侧粘合地层压80 μ m聚丙烯膜。该层压是在一个标准的层压机上进行的。

[0117] 将样品在50%和75%RH(对于OTR)和38°C/90%RH(对于WVTR)下调节2周并在平衡后测量。

[0118] 结果收集在表5。

[0119]

表 5								
样品	淀粉层厚度的标称%		氧透过率 $\text{cm}^3/\text{m}^2.24\text{h}$				水蒸汽透过率在 38°C , 90%RH 下的 $\text{g}/\text{m}^2.24\text{h}$	
			50% RH, 23°C	厚度 (微米)	75% RH, 23°C	厚度 (微米)	WVTR	厚度 (微米)
PE/淀粉/PP	73	朝向渗透的 PP 侧	<0.05	484	0.11	495	2.21	498
			<0.05	500	0.11	500	2.16	490
		朝向渗透的 PE 侧	未测量		0.10	500	未测量	
					0.16	484		

[0120] 对比实例1

[0121] 淀粉膜通过将以下混合物的挤出加工并流延成 $290\mu\text{m}$ 的片材制备, 该混合物是按重量计 88.5% 的改性淀粉 (ECOFILM®, 国民淀粉化学公司)、按重量计 9% 的聚乙烯醇 (Elvanol® 71-30)、按重量计 2% 的 Cloisite 20A (南方矿产品公司) 和 0.5% 的硬脂酸。

[0122] 将样品在 50% 和 75% RH 下调节 2 周, 并在平衡后测量 OTR。结果收集在表 6。

[0123]

表 6			
样品	氧透过率 在 23°C 下, 1 atm 纯氧的 cm ³ /m ² .24h		样品厚度 微米
淀粉片材	50% RH	0.21	283
		0.21	289
	75% RH	1.48	282
		1.30	285

[0124] 对比实例2

[0125] 淀粉膜通过将按重量计 100% 的改性淀粉 (ECOFILM®, 国民淀粉化学公司) 挤出加工并流延成 $300\mu\text{m}$ 的片材制备。

[0126] 将样品在 50% 和 75% RH (对于 OTR) 和 $38^\circ\text{C}/90\% \text{RH}$ (对于 WVTR) 下调节 2 周并在平衡后测量。

[0127] 表 7 示出了结果。

[0128]

表 7						
样品	氧透过率 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$				水蒸汽透过率 在 38°C , $90\%\text{RH}$ 下的 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$	
	50% RH, 23°C	厚度 (微米)	75% RH, 23°C	厚度 (微米)	WVTR	厚度 (微米)
淀粉片材	0.50	295	1.30	260	337	290
	0.49	320	1.26	295	374	275

[0129] 实例的总结

[0130] 表8收集了对于各实例的OTR和OPV (氧渗透值)。基于仅芯淀粉层的厚度,将该OPV归一化到1mm厚的样品。

[0131]

表 8						
实例	芯厚度 微米	表层厚度 微米	OTR(50% RH) $[\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}]$	OPV(50%RH) $[\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}]$	OTR(75% RH) $[\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}]$	OPV(75%RH) $[\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}]$
1	300	100	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
2	150	50	0.51	0.08	0.95	0.14
3	150	35	0.53	0.08	1.10	0.16
4	350	50	0.05	0.02	0.16	0.06
5	350	50	< 0.05	< 0.05	0.13	0.05
CE1	290	0	0.21	0.06	1.40	0.41
CE2	300	0	0.50	0.15	1.30	0.40

[0132] 结果表明实例1至5的多层膜显示出优异的阻隔性能。应指出的是其中芯淀粉层为约300微米厚,相对于单独的淀粉层的性能,在具有外层的样品中OTR显著降低。相对于单独的淀粉,更薄的淀粉芯层在高(75%)RH下具有低OTR。单独的淀粉层(不存在外层)表现出非常高的WVTR。