(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 116507488 A
(43)申请公布日 2023.07.28

(21)申请号 202180077730.X
(22)申请日 2021.11.17
(30)优先权数据
2051348-7 2020.11.18 SE
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.05.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2021/060639 2021.11.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/107007 EN 2022.05.27
(71)申请人 斯道拉恩索公司
地址 芬兰赫尔辛基
(72)发明人 I•海斯卡宁 K•巴克福克
K•利伊替卡宁 J•坎库宁
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
专利代理师 李玉钢
(51)Int.Cl.
B32B 7/02(2019.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

用于包装材料的阻隔膜

(57)摘要

本发明涉及用于纸或纸板基包装材料的阻隔膜,所述阻隔膜包含:基材;设置在基材上的厚度在1-500nm范围内的真空涂层;以及设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层。本发明还涉及包含阻隔膜的纸或纸板基包装材料和容器,以及用于制造阻隔膜的方法。

CN 116507488 A

1.用于纸或纸板基包装材料的阻隔膜,所述阻隔膜包含:

基材;

设置在所述基材上的厚度在1-500nm范围内的真空涂层;以及

设置在所述真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层。

2.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述基材包含小于10个针孔/m^2,优选地小于8个针孔/m^2,并且更优选地小于2个针孔/m^2,例如,根据标准EN13676:2001所测量。

3.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述基材由微原纤化纤维素层(MFC层)组成或者包含微原纤化纤维素层(MFC层)。

4.根据权利要求3中任一项所述的阻隔膜,其中所述MFC层包含基于所述MFC层的总干重计至少50重量%,优选地至少70重量%,更优选地至少80重量%的MFC。

5.根据权利要求3-4中任一项所述的阻隔膜,其中所述MFC层还包含聚乙烯醇(PVOH)。

6.根据权利要求3-5中任一项所述的阻隔膜,其中所述MFC层的基重在小于55gsm的范围内,优选地在5-50gsm的范围内,更优选地在5-20gsm的范围内。

7.根据权利要求3-6中任一项所述的阻隔膜,其中所述基材还包含设置在所述MFC层与所述真空涂层之间的预涂层。

8.根据权利要求7所述的阻隔膜,其中所述预涂层包含选自以下的水溶性聚合物:聚乙烯醇、改性聚乙烯醇,以及多糖、或它们的组合,优选地聚乙烯醇。

9.根据权利要求7-8中任一项所述的阻隔膜,其中所述预涂层的基重在0.1-12gsm的范围内,优选地在0.5-8gsm的范围内,更优选地在1-6gsm的范围内。

10.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述真空涂层通过使金属或金属氧化物在所述基材上气相沉积,优选地通过物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)而形成。

11.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述真空涂层包含选自以下的金属或金属氧化物:铝、镁、硅、铜、氧化铝、氧化镁、氧化硅,以及它们的组合,优选地氧化铝。

12.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述真空涂层具有1-100nm的范围内,优选地10-100nm的范围内,并且更优选地20-50nm的范围内的层厚度。

13.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述保护性涂层的所述水溶性聚合物选自聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、以及多糖、或它们的组合,优选地聚乙烯醇。

14.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述保护性涂层的所述水溶性聚合物通过多官能羧酸交联剂,优选地柠檬酸进行交联。

15.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其中所述保护性涂层的基重在0.1-12gsm的范围内,优选地在0.5-8gsm的范围内,更优选地在1-6gsm的范围内。

16.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其具有在50%相对湿度和23℃下根据标准ASTM D-3985所测量的小于10cc/m^2/天,并且优选地小于5cc/m^2/天的氧传输速率(OTR)。

17.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其具有在85%相对湿度和38℃下根据标准ASTM D-3985所测量的小于200cc/m^2/天,并且优选地小于150cc/m^2/天的氧传输速率(OTR)。

18.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜,其具有在50%相对湿度和23℃下根据

标准ASTM F1249所测量的小于10g/m^2/天，并且优选地小于5g/m^2/天的水蒸气传输速率(WVTR)。

19.根据前述权利要求中任一项所述的阻隔膜，其中所述阻隔膜的超过95重量％是纤维素基的。

20.一种纸或纸板基包装材料，其包含：

纸或纸板基础层;以及

根据权利要求1-19中任一项所述的阻隔膜。

21.根据权利要求20所述的纸或纸板基包装材料，其中所述纸或纸板具有20-500g/m^2的范围内，优选地80-400g/m^2的范围内的基重。

22.根据权利要求20-21中任一项所述的纸或纸板基包装材料，其根据PTS RH 021/97具有小于30％，优选地小于20％，更优选地小于10％的废品率。

23.容器，其包含根据权利要求1-22中任一项所述的阻隔膜或纸或纸板基包装材料。

24.用于制造用于纸或纸板基包装材料的阻隔膜的方法，其包括以下步骤：

a)提供基材；

b)将厚度在1-500nm范围内的真空涂层施涂在所述基材上；

c)将包含水溶性聚合物的涂料溶液施涂到所述真空涂层;以及

d)使所述水溶性聚合物干燥并用交联剂进行交联，以获得设置在所述真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层。

25.根据权利要求24所述的方法，其中所述基材包含微原纤化纤维素层(MFC层)。

26.根据权利要求24-25中任一项所述的方法，其中所述保护性涂层的所述水溶性聚合物选自聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、以及多糖、或它们的组合。

27.根据权利要求24-26中任一项所述的方法，其中所述交联剂是羧酸官能交联剂，优选地柠檬酸。

28.根据权利要求24-27中任一项所述的方法，其中交联pH在7以下，优选地在3-7的范围内，更优选地在3.5-6.5的范围内。

用于包装材料的阻隔膜

技术领域

[0001] 本公开内容涉及用于纸和纸板基包装材料的阻隔膜。更具体地，本公开内容涉及在较高相对湿度(RH)下具有良好和稳定的氧气透过率(OTR)的基于微原纤化纤维素的阻隔膜。本发明还涉及包含此类阻隔膜的纸和纸板基包装材料，以及用于制造此类阻隔膜的方法。

背景技术

[0002] 用塑料涂布纸和纸板通常用于将纸板的机械特性与塑料膜的阻隔和密封特性相结合。提供有即使是相对较少量的合适塑料材料的纸板也可以提供使纸板适用于许多苛刻应用(例如作为液体包装板)所需的特性。在液体包装板中，聚烯烃涂层经常作为液体阻隔层、热密封层和粘合剂使用。然而，这种聚合物涂布板的再循环利用是困难的，因为难以将该聚合物与纤维分离。

[0003] 在许多情况下，聚合物涂布纸板的气体阻隔特性仍然是不足的。因此，为了确保可接受的气体阻隔特性，聚合物涂布纸板通常提供有一个或多个铝箔层。然而，聚合物和铝层的加入增加了大量成本，并且使材料的再循环利用更加困难。此外，由于其高碳足迹，通常希望取代包装材料中，并且特别是液体包装板中的铝箔。

[0004] 最近，已经开发出微原纤化纤维素(MFC)膜和涂层，其中离纤化(defibrillated，纤维分离)的纤维素原纤维分散在例如水中，并然后重组并且重新粘结在一起，以形成具有优异的气体阻隔特性的致密膜。遗憾的是，这种MFC膜的气体阻隔特性往往在高温和高湿度下劣化。

[0005] 已经探索和描述了许多用于改善在较高相对湿度下对氧气、空气和香气的气体阻隔特性的方法，但大多数提出的解决方案均是昂贵的，并且难以在工业规模上实施。如EP2554589A1中所公开，一种途径是改性MFC或纳米纤维素，其中MFC分散体用硅烷偶联剂进行改性。另一项专利申请EP2551104A1教导了使用在较高相对湿度下具有改善的阻隔特性的MFC和聚乙烯醇(PVOH)和/或多缩糖醛酸(polyuronic acid)。另一种解决方案是用具有高水牢度和/或低水蒸气透过率的层对膜进行涂布。例如，JP2000303386A公开了例如涂布在MFC膜上的胶乳，而US2012094047A提出使用与多糖(如MFC)混合的木材水解物，其可用聚烯烃层涂布。除了这些方法之外，还探索了使原纤维或者原纤维与共聚物交联的可能性。这改善了膜的水牢度，而且也改善了水蒸气透过率。EP2371892A1和EP2371893A1分别描述了采用金属离子、乙二醛、戊二醛和/或柠檬酸对MFC进行交联。

[0006] 另一种降低纤维素的湿气敏感度的方式是用高碘酸钠对纤维素进行化学改性，以获得双醛纤维素(DAC)。通过双醛纤维素的原纤化，可以产生具有改善的耐湿性的阻隔膜。然而，包含微原纤化双醛纤维素(DA-MFC)的分散体极其不稳定，因为DA-MFC已经在分散体中沉淀并自发交联到一定程度，致使微原纤维结合或缠结。分散体的差稳定性导致膜中DA-MFC的浓度变化，从而导致差的膜形成和阻隔特性。

[0007] 因此，仍然需要改善的解决方案来取代包装材料中的塑料膜和铝箔，同时维持可

接受的液体和氧气阻隔特性。与此同时，需要采用有利于使用过的包装材料的再制浆和再循环利用的替代品来取代塑料膜和铝箔。

具体实施方式

[0008] 本发明的一个目的是提供通常用作阻隔膜的塑料膜和铝箔的一种替代品，以用于在包装材料(如液体包装板)中提供液体和氧气阻隔特性。

[0009] 本公开内容的另一个目的是为纸或纸板基包装材料和液体包装板提供阻隔膜，该阻隔膜有利于板的再制浆。

[0010] 本公开内容的另一个目的是提供一种包含微原纤化纤维素的阻隔膜，该阻隔膜即使在较高相对湿度和温度下也具有改善的阻隔特性。

[0011] 本公开内容的另一个目的是提供一种用于纸或纸板基包装材料的阻隔膜，该阻隔膜具有在85％相对湿度和38℃下根据标准ASTM D-3985所测量的小于10cc/m^2/天，并且优选地小于5cc/m^2/天的氧传输速率(OTR)。

[0012] 本公开内容的另一个目的是提供一种不具有铝箔的纸或纸板基包装材料，该纸或纸板基包装材料根据PTS RH 021/97具有小于30％，优选地小于20％的废品率(reject rate，浆渣率)。

[0013] 以上所提及的目的以及如技术人员根据本公开内容所意识到的其它目的通过本公开内容的各个方面得以实现。

[0014] 根据本文所示的第一方面，提供了一种用于纸或纸板基包装材料的阻隔膜，所述阻隔膜包含：

[0015] 基材；

[0016] 设置在基材上的厚度在1-500nm范围内的真空涂层(coating layer，真空镀膜)；以及

[0017] 设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层。

[0018] 本发明基于这样的认识：薄真空涂层以及设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的薄保护性涂层的组合可以改善基材的阻隔特性，该阻隔特性足以允许涂布的基材取代或者显著减少包装材料中的常规塑料膜和铝箔。

[0019] 薄真空涂层的一个问题在于它们易于损坏。设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层保护了真空涂层，并且有助于防止膜处理期间涂层受损。本发明的解决方案还允许膜在一个位置处产生，然后以较小的损坏涂布表面的风险向第二位置输送。

[0020] 设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层保护了真空涂层，同时对使用过的阻隔膜的再制浆和再循环利用具有低负面影响。薄真空涂层和包含交联水溶性聚合物的薄保护性涂层的组合可以有利于使用过的阻隔膜和包含该阻隔膜的包装材料的再制浆和再循环利用。

[0021] 本发明的基材可为适于将厚度在1-500nm范围内的连续或基本上连续的真空涂层施涂到其上的任何基材。基材优选地包含具有平滑、致密和相对低孔表面的膜或片状材料，其上可施涂有真空涂层。基材应当优选地具有很少或没有针孔。例如，膜或片状基材中针孔的量可以例如根据标准EN13676:2001进行测定。

[0022] 基材可以由材料的单个层组成，或者其可为由相同或不同材料的两个或更多个层

构成的多层结构。基材可以例如包含从合成或生物基聚合物形成的聚合物膜或者由从合成或生物基聚合物形成的聚合物膜组成。或者，基材可以包含纤维基材料的致密片材或者由纤维基材料的致密片材组成。基材还可以包含纤维基材料和合成或生物基聚合物的组合或者由纤维基材料和合成或生物基聚合物的组合组成，例如以层压体或聚合物涂布纸或复合材料的形式。在一些实施方案中，基材包含纤维和聚合物的混合物或者由纤维和聚合物的混合物组成。在一些实施方案中，基材包含一个纤维基材料层和一个聚合物层。例如，基材可以由涂布有聚合物层(例如聚乙烯醇(PVOH)涂层)的纤维基层(例如微原纤化纤维素(MFC)膜)组成，以改善MFC膜表面的平滑度并减小孔隙率。

[0023] 在一些实施方案中，基材包含高密度纸(如由化学浆或机械浆或它们的混合物形成的超压延纸)，该高密度纸随后用MFC膜或层涂布或层压，以提供适于将厚度在1-500nm范围内的连续或基本上连续的真空涂层施涂到其上的表面。

[0024] 在一些实施方案中，基材包含小于10个针孔/m^2，优选地小于8个针孔/m^2，并且更优选地小于2个针孔/m^2。例如，每m^2针孔的量可以例如根据标准EN13676:2001通过光学检测进行测量。

[0025] 基材优选地是生物基的，并且更优选地纤维素基的。所谓的生物基的或纤维素基的意指基材的超过50重量％是天然的，或优选地纤维素来源。使用纤维素基基材对于用于纸或纸板层压体的阻隔膜尤其有用，因为层压体可作为单一材料再循环利用。

[0026] MFC已被确定为用于纸和纸板包装材料的阻隔膜的令人感兴趣的组分。已发现MFC膜在中等温度和湿度的条件下(例如，在50％相对湿度和23℃下)提供低氧传输速率。遗憾的是，在较高的温度和湿度下(例如，在85％相对湿度和38℃下)，这种MFC膜的气体阻隔特性往往显著劣化，使得膜不适于许多工业食品和液体包装应用。

[0027] 本发明人现已发现，现有技术的包含MFC的膜的这些缺陷可以通过一种阻隔膜来弥补，所述阻隔膜包含MFC层，该MFC层的至少一个表面已经通过真空涂布金属化使得薄真空涂层形成在MFC层的表面上，以及设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层。

[0028] 提供有真空涂层和包含交联水溶性聚合物的保护性涂层的包含MFC层的阻隔膜提供了优异的氧阻隔特性、水蒸气阻隔特性以及液体阻隔特性。尤为引人注目的是这种膜在高湿度和温度下表现出高氧阻隔特性和高水蒸气阻隔特性的组合。在本公开内容的上下文中，术语高湿度通常是指高于80％的相对湿度(RH)。在本公开内容的上下文中，术语高温通常是指高于23℃的温度。更具体地，在本公开内容的上下文中，术语高温可指25-50℃范围内的温度。膜在高湿度和温度下的氧阻隔和水蒸气阻隔特性典型地在代表性的85％的相对湿度(RH)和38℃的温度下进行测量。

[0029] 纸通常是指用于书写、绘图或印刷，或者作为包装材料的由木材或其它包含纤维素纤维的纤维物质的纸浆以薄片材制造的材料。

[0030] 纸板通常是指用于盒和其它类型包装的坚固、厚的包含纤维素纤维的纸或纸板。纸板可以漂白或不漂白，涂布或未涂布，并以多种厚度生产，这取决于最终用途要求。

[0031] 纸或纸板基包装材料是主要或完全由纸或纸板形成的包装材料。除纸或纸板之外，纸或纸板基包装材料还可包含设计成改善包装材料的性能和/或外观的额外层或涂层。

[0032] 本发明的阻隔膜可用于制造具有在85％相对湿度和38℃下根据标准ASTM D-3985

所测量的小于10cc/m^2/天,并且优选地小于5cc/m^2/天的氧传输速率(OTR)的纸或纸板基包装材料。

[0033] 本发明的阻隔膜还可用于制造可再循环利用且可提供根据PTS RH 021/97小于30%,优选地小于20%,更优选地小于10%的废品率的纸或纸板基包装材料。

[0034] 这使得本发明的阻隔膜成为对于通常在用于提供液体和气体阻隔特性的液体包装板中使用的铝箔层的令人感兴趣且可行的替代品。

[0035] 本发明的阻隔膜的优势还在于其能够在不采用通常在用于液体包装材料的阻隔层中使用的任何挤出涂布或层压涂布的聚烯烃涂层的情况下实现。相反,本发明的阻隔膜使用设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的薄保护性涂层。

[0036] 在一些实施方案中,基材由微原纤化纤维素层(MFC层)组成或者包含微原纤化纤维素(MFC层)层。换句话讲,基材可以完全由MFC层构成,或者它可以包括MFC层作为若干层中的一者。

[0037] 在本专利申请的上下文中,微原纤化纤维素(MFC)应理解为意指至少一个尺寸(维度)小于1000nm的纳米级纤维素颗粒纤维或原纤维。MFC包含部分或全部原纤化的纤维素或木质纤维素纤维。释放的原纤维典型地具有小于1000nm的直径,而实际的原纤维直径或粒度分布和/或纵横比(长度/宽度)取决于来源和制造方法。最小的原纤维被称为初级原纤并且具有大约2-4nm的直径(参见例如Chinga-Carrasco,G.,Cellulose fibres,nanofibrils and microfibrils,:The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view,Nanoscale research letters 2011,6:417),而常见的是,初级原纤的聚集形式(也定义为微原纤维)(Fengel,D.,Ultrastructural behavior of cell wall polysaccharides,Tappi J.,1970年3月,第53卷,第3期)是在例如通过使用延长的精磨工艺或压降崩解工艺制备MFC时获得的主要产物。取决于来源和制造工艺,原纤维的长度可以从约1微米到大于10微米变化。粗糙的MFC等级可能含有显著分数的原纤化的纤维,即来自管胞的突出的原纤维(纤维素纤维),以及特定量的从管胞释放的原纤维(纤维素纤维)。

[0038] MFC有不同的首字母缩略词,如纤维素微原纤维、原纤化纤维素、纳米原纤化纤维素、原纤维聚集体、纳米级纤维素原纤维、纤维素纳米纤维、纤维素纳米原纤维、纤维素微纤维、纤维素原纤维、微纤丝化纤维素、微原纤维聚集体和纤维素微原纤维聚集体。MFC还可通过各种物理或物理化学特性表征,如其较大表面积或其在低固体(1-5重量%)下分散于水中时形成凝胶状材料的能力。

[0039] 存在制备MFC的各种方法,如单程或多程精磨,预水解随后精磨或高剪切崩解或释放原纤维。为了使MFC制造既节能又可持续,通常需要一个或几个预处理步骤。因此,可对所利用的纸浆的纤维素纤维进行预处理,例如以酶或化学方式,以水解或溶胀纤维或者减少半纤维素或木质素的量。纤维素纤维可在原纤化之前进行化学改性,使得纤维素分子含有不同于(或多于)在天然纤维素中存在的官能团。这样的基团尤其包括羧甲基、醛和/或羧基(通过N-烃氧基介导的氧化获得的纤维素,例如“TEMPO”)、季铵(阳离子纤维素)或磷酰基。在上述方法之一中改性或氧化之后,更容易使纤维崩解成MFC或纳米原纤维。

[0040] 纳米纤丝化纤维素可含有一些半纤维素,其量取决于植物来源。预处理的纤维(例如,水解的、预溶胀的、或氧化的纤维素原料)的机械崩解用合适的设备如精磨机、研磨机、

均化器、胶体排除装置(colloider)、摩擦研磨机、超声超声波仪、流化器如微流化器、宏观流化器或流化器型均化器进行。取决于MFC制造方法,产物还可含有细料、或纳米结晶纤维素、或木质纤维或造纸工艺中存在的其它化学品。该产品还可含有各种量的未有效原纤化的微米级纤维颗粒。

[0041] MFC由来自硬木和软木纤维两者的木质纤维素纤维生产。它也可以由微生物来源、农作物纤维如麦草浆、竹、蔗渣、或其它非木质纤维来源制成。它优选地由纸浆制成,包括来自原生纤维的纸浆,例如机械、化学和/或热磨机械浆。它也可以由损纸或再生纸制成。

[0042] 本发明的阻隔膜的MFC层的MFC可为未改性MFC或化学改性MFC、或它们的混合物。在一些实施方案中,MFC是未改性MFC。未改性MFC是指由未改性或天然纤维素纤维制成的MFC。未改性MFC可为单一类型的MFC,或者其可以包含两种或更多种类型的例如在纤维素原料或制造方法的选择方面有所不同的MFC的混合物。化学改性MFC是指在原纤化之前、期间或之后已经经历化学改性的纤维素纤维制成的MFC。在一些实施方案中,MFC是化学改性MFC。化学改性MFC可为单一类型的化学改性MFC,或者其可以包含两种或更多种类型的例如在化学改性类型、纤维素原料或制造方法的选择方面有所不同的化学改性MFC的混合物。

[0043] MFC层可以仅包含MFC,或者其可包含MFC和其它成分或添加剂的混合物。基于MFC层的总干重,本发明的阻隔膜的MFC层优选地包括MFC作为其主要组分。在一些实施方案中,MFC层包含基于MFC层的总干重计至少50重量%,优选地至少70重量%,更优选地至少80重量%的MFC。

[0044] MFC层的配方可以取决于预期用途和基材中存在的其它层而变化。MFC层的配方也可以取决于MFC层的预期的施涂模式或形成而变化,例如,MFC分散体涂布到另一基材层上或者纸或纸板基础层上,或形成独立式MFC膜。MFC层可包括宽范围的不同量的成分,以改善膜的最终性能或MFC分散体的处理。MFC层可例如还包含添加剂,如淀粉、羧甲基纤维素、填料、助留化学品、絮凝添加剂、抗絮凝添加剂、干强度剂、软化剂、或它们的混合物。MFC层还可包含将改善混合物和/或所产生的膜的不同特性的添加剂,如胶乳和/或聚乙烯醇(PVOH),用于增强膜的延展性。

[0045] 在一些实施方案中,MFC层还包含聚合物粘结剂。在一些实施方案中,MFC层还包含PVOH。PVOH可为单一类型的PVOH,或者其可包含两种或更多种类型的例如在水解度或粘度方面有所不同的PVOH的混合物。PVOH可例如具有80-99摩尔%范围内,优选地88-99摩尔%范围内的水解度。此外,PVOH可优选地具有DIN 53015/JIS K 6726在20℃下在4%水溶液中高于5mPa×s的粘度。

[0046] 在一些实施方案中,MFC层还包含颜料。颜料可例如包含滑石、硅酸盐、碳酸盐、碱土金属碳酸盐以及碳酸铵、或氧化物如过渡金属氧化物和其它金属氧化物的无机粒子。颜料还可包含纳米级颜料,如纳米粘土,以及例如选自蒙脱土、膨润土、高岭石、锂蒙脱石以及埃洛石(hallyosite)的层状矿物硅酸盐的纳米粒子。所谓的纳米粒子意指这样的颜料组合物:其中至少60重量%的粒子具有小于100nm的直径,例如,如由激光衍射所测定。

[0047] 在一些优选的实施方案中,颜料选自纳米粘土和层状矿物硅酸盐(更优选地膨润土)的纳米粒子。

[0048] 本发明的阻隔膜的MFC层的基重(对应于厚度)优选地在小于55gsm(克/平方米)的范围内。MFC层的基重可以例如取决于其制造模式。例如,将MFC分散体涂布到另一基材层上

可导致较薄的层，而独立式MFC膜的形成可能需要较厚的层。在一些实施方案中，MFC层的基重在5-50gsm的范围内。在一些实施方案中，MFC层的基重在5-20gsm的范围内。

[0049] 纤维或多孔基材层(例如MFC层)可优选地与表面处理组合，以改善基材表面的平滑度并降低基材表面的孔隙率，并使表面更适于将厚度在1-500范围内的连续或基本上连续的真空涂层施涂到其上。可能的表面处理包括但不限于为表面提供平滑预涂层或机械平滑，例如通过压延。

[0050] 表面处理可例如包括将预涂层施涂到纤维或多孔基材层。预涂层优选地用于平整(level out)不平整度，并填充存在于纤维或多孔基材层中的孔和针孔。

[0051] 压延可包括在一个或数个程次(passes，道次)或压区(nips，辊隙)中的硬压区或软压区压延。机械平滑也可以与预涂步骤组合，其在压延之前或之后执行。

[0052] 因此，在一些实施方案中，基材还包含设置在MFC层与真空涂层之间的预涂层。

[0053] 在一些实施方案中，预涂层包含选自以下的水溶性聚合物：聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、多糖以及改性多糖、或它们的组合，优选地聚乙烯醇。

[0054] PVOH可为单一类型的PVOH，或者其可包含两种或更多种类型的例如在水解度或粘度方面有所不同的PVOH的混合物。PVOH可例如具有80-99摩尔％范围内，优选地85-99摩尔％范围内的水解度。此外，PVOH可优选地具有DIN 53015/JIS K 6726在20℃下在4％水溶液中高于5mPa×s的粘度(无添加剂且pH值不变，即，如当分散和溶解于例如蒸馏水中时获得的)。可用产品的实例为例如Kuraray Poval 4-98、Poval 6-98、Poval 10-98、Poval20-98、Poval 30-98、或Poval 56-98或这些的混合物。对于较低水解级别，Poval 4-88、Poval 6-88、Poval 8-88、Poval 18-88、Poval 22-88、或例如Poval49-88是优选的。

[0055] 改性多糖可例如为改性纤维素，如羧甲基纤维素(CMC)或羟丙基纤维素(HPC)，或改性淀粉，如羟烷基化淀粉，氰乙基化淀粉，阳离子或阴离子淀粉，或淀粉醚或淀粉酯。一些优选的改性淀粉包括羟丙基化淀粉、羟乙基化淀粉、双醛淀粉以及羧甲基化淀粉。

[0056] 在一些实施方案中，预涂层的基重在0.1-12gsm的范围内，优选地在0.5-8gsm的范围内，更优选地在1-6gsm的范围内。

[0057] 为了最小化预涂层中针孔的风险，预涂层可优选地以至少两个不同的涂布步骤施涂，其中涂布的膜在这些步骤之间干燥。

[0058] 预涂层可通过接触式或非接触式涂布方法来施涂。对于在MFC层上的施涂，非接触式涂布方法是典型优选的，以使涂布期间基材损坏的风险最小化。可用的涂布方法的实例包括但不限于棒涂、幕涂、膜压榨涂布、流延涂布、转移涂布、施胶压榨涂布、柔性凸版涂布(flexographic coating)、门辊(gate roll)涂布、双辊HSM涂布、刮涂(如短停留时间刮涂)、喷射涂布器涂布、喷涂、凹版式涂布或反向凹版式涂布。在一些实施方案中，涂层以泡沫形式施涂。泡沫涂布是有利的，因为与非泡沫涂布相比，它允许膜在较高固体含量和较低含水量下形成。泡沫涂布的较低含水量也减少了MFC层的再润湿问题。

[0059] 真空涂布是指用于使材料的层以逐原子或逐分子方式沉积在固体表面上的一类工艺。这些工艺在远低于大气压(即真空)的压力下操作。沉积层的厚度的范围可从一个原子至多至数毫米，但在本发明上下文中，涂层的厚度应当在1-500nm的范围内。可以将相同或不同的材料的多个层组合。该过程可基于蒸气源来进一步指定；物理气相沉积(PVD)使用液体或固体源，并且化学气相沉积(CVD)使用化学蒸气。

[0060] 在一些实施方案中，真空涂层通过使金属或金属氧化物在基材上气相沉积，优选地通过物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)而形成。

[0061] 在一个优选的实施方案中，“真空涂层”是提供阻隔特性的金属或金属氧化物的薄层，从而降低对例如氧气或其它气体或香气、水、水蒸气和光的渗透率。

[0062] 在一些实施方案中，基材的仅一个表面经受真空涂布。在一些实施方案中，基材的两个表面经受真空涂布。

[0063] 在一些实施方案中，真空涂层通过使金属或金属氧化物在基材上气相沉积，优选地通过物理气相沉积(PVD)或化学气相沉积(CVD)，更优选地通过物理气相沉积(PVD)而形成。

[0064] 本发明的真空涂层优选地包含金属或金属氧化物。金属或金属氧化物的真空涂布通常也称为金属化，并且金属或金属氧化物的真空涂层也可称为“金属化层”。

[0065] 金属化纸、纸板、膜和箔提供了极具吸引力的饰面(finishes)，使产品的货架吸引力最大化。金属化基材可用于宽范围的包装和标签应用。

[0066] 在一些实施方案中，真空涂层包含选自以下的金属或金属氧化物：铝、镁、硅、铜、氧化铝、氧化镁、氧化硅，以及它们的组合，优选地氧化铝。氧化铝真空涂层(也称为AlOx涂层)可以提供与铝金属涂层类似的阻隔特性，但具有薄AlOx涂层对可见光透明的额外优势。

[0067] 薄真空沉积层通常只有纳米厚，即具有纳米数量级的厚度。本发明的真空涂层具有1至500nm范围内的厚度。在一些实施方案中，真空涂层具有10-100nm范围内，优选地20-50nm范围内的层厚度。

[0068] 有时由于其阻隔特性(特别是水蒸气阻隔特性)而被使用的一种类型的气相沉积涂层是铝金属物理气相沉积(PVD)涂层。这种基本上由铝金属组成的涂层可典型地具有10至50nm的厚度。该金属化层的厚度对应于典型存在于常规包装厚度的铝箔中的铝金属材料(即6.3μm)的小于1％。

[0069] 在一些实施方案中，真空涂层具有50-250mg/m^2范围内，优选地75-150mg/m^2范围内的基重。

[0070] 虽然薄真空涂层或金属化涂层所需的材料显著少于其它涂布方法，但它们通常仅提供低水平的氧气阻隔特性，并且需要与另外的气体阻隔材料组合，以便提供具有足够阻隔特性的最终层压材料。

[0071] 在本发明的阻隔膜中，将保护性涂层设置在真空涂层上。保护性涂层包含交联水溶性聚合物，该交联水溶性聚合物通过将水溶性聚合物的水溶液或分散体施涂到真空涂层表面并使用交联剂使水溶性聚合物在表面上交联而形成。交联剂可在施涂时包括在聚合物水溶液或分散体中，或者其可在聚合物水溶液或分散体施涂到真空涂层表面之前或之后单独地施涂到基材。

[0072] 保护性涂层的水溶性聚合物可溶于冷水中，或者可在加热到低于100℃的温度维持一段给定时间后溶于水中。水溶性聚合物的交联将减小其在水中的溶解度。

[0073] 保护性涂层的水溶性聚合物优选地包含游离羟基官能团。水溶性聚合物可例如选自乙烯醇基聚合物，如PVOH或水分散性EVOH，丙烯酸或甲基丙烯酸基聚合物(PAA、PMAA)、多糖如例如淀粉或淀粉衍生物、蛋白质、纤维素纳米原纤维(CNF)、纳米结晶纤维素(NCC)、壳聚糖、半纤维素、或它们的两种或更多种的组合。在一些实施方案中，水溶性聚合物是阴离

子羧甲基纤维素(CMC)。

[0074] 在一些实施方案中,保护性涂层的水溶性聚合物选自聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、多糖以及改性多糖、或它们的组合,优选地聚乙烯醇。

[0075] PVOH可为单一类型的PVOH,或者其可包含两种或更多种类型的例如在水解度或粘度方面有所不同的PVOH的混合物。PVOH可例如具有80-99摩尔%范围内,优选地85-99摩尔%范围内的水解度。此外,PVOH可优选地具有DIN 53015/JIS K 6726在20℃下在4%水溶液中高于5mPa×s的粘度(无添加剂且pH值不变,即,如在分散和溶解于例如蒸馏水中时获得的)。可用产品的实例为例如Kuraray Poval 4-98、Poval 6-98、Poval 10-98、Poval20-98、Poval 30-98、或Poval 56-98或这些的混合物。对于较低水解级别,Poval 4-88、Poval 6-88、Poval 8-88、Poval 18-88、Poval 22-88、或例如Poval49-88是优选的。PVOH优选地具有小于0.9重量%,优选地小于0.7重量%、小于0.4重量%或小于0.2重量%的灰分含量。

[0076] 改性多糖可例如为改性纤维素,如羧甲基纤维素(CMC)或羟丙基纤维素(HPC),或改性淀粉,如羟烷基化淀粉,氰乙基化淀粉,阳离子或阴离子淀粉,或淀粉醚或淀粉酯。一些优选的改性淀粉包括羟丙基化淀粉、羟乙基化淀粉、双醛淀粉以及羧甲基化淀粉。

[0077] 保护性涂层优选地借助于液膜涂布工艺来施涂,即,以水溶液或分散体的形式,其在施涂时在基材上铺展成薄的、均匀的层,然后干燥。保护性涂层可通过接触式或非接触式涂布方法来施涂。

[0078] 对于在敏感性真空涂层上的施涂,非接触式涂布方法或涂层的软法施涂和流平是典型优选的,以使涂布期间真空涂层损坏的风险最小化。可用的涂布方法的实例包括但不限于棒涂、幕涂、膜压榨涂布、流延涂布、转移涂布、施胶压榨涂布、柔性凸版涂布、门辊涂布、双辊HSM涂布、刮涂(如短停留时间刮涂)、喷射涂布器涂布、喷涂、凹版式涂布或反向凹版式涂布。

[0079] 在一些实施方案中,涂层以泡沫形式施涂。泡沫涂布是有利的,因为与非泡沫涂布相比,它允许膜在较高固体含量和较低含水量下形成。泡沫涂布的较低含水量也减少了MFC层的再润湿问题。泡沫可使用聚合物或非聚合物发泡剂形成。聚合物发泡剂的实例包括PVOH、疏水改性淀粉,以及疏水改性乙基羟乙基纤维素。在一些实施方案中,保护性涂层的水溶性聚合物(例如PVOH)也充当聚合物发泡剂。非聚合物发泡剂的一个实例是十二烷基硫酸钠(SDS)。

[0080] 保护性涂层的水溶性聚合物通过交联剂进行交联。各种交联剂可取决于所考虑的水溶性聚合物而使用。

[0081] 水溶性聚合物的交联改善了涂层的机械和化学稳定性两者,增强了对敏感性真空涂层的保护作用。通过交联剂所实现的交联应当优选地为共价交联。交联剂优选地包含至少两个能够与水溶性聚合物中存在的官能团形成共价键的官能团。交联可以例如涉及在交联剂和水溶性聚合物的官能团之间形成酯键、醚键、酰胺键。交联剂的量可取决于所期望的交联程度来选择。交联还可通过使用温度、pH、催化剂、或辐射(例如UV光辐射)来引发或促进。技术人员可以取决于水溶性聚合物的类型和其它情况来确定合适的交联剂和量。

[0082] 已发现在本发明的阻隔膜中尤其有用的一类交联剂是多官能羧酸,例如双官能、三官能或多官能羧酸、或它们的混合物。这些交联剂是水溶性的,典型地具有低毒性或无毒性,并且与基于金属或金属氧化物的真空涂层有利地相互作用,导致进一步改善粘附性和

保护特性。合适的多官能羧酸交联剂的实例包括但不限于柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、酒石酸，以及1,2,3,4-丁烷四羧酸。

[0083] 因此，在一些实施方案中，保护性涂层的水溶性聚合物通过多官能羧酸交联剂进行交联。在一些实施方案中，多官能羧酸选自柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、酒石酸，以及1,2,3,4-丁烷四羧酸、或它们的组合。在一个优选的实施方案中，多官能羧酸是柠檬酸。

[0084] 还可以使用较高分子量聚羧酸作为交联剂。这种较高分子量聚羧酸的实例包括但不限于聚马来酸和聚(甲基乙烯基醚-共-马来酸)。

[0085] 保护性涂层中交联剂的量优选地在基于水溶性聚合物的重量计5-50重量％的范围内，更优选地在基于水溶性聚合物的重量计10-40重量％的范围内。

[0086] 保护性涂层的基重可通常在0.1-20gsm的范围内。然而，本发明的保护性涂层的优点在于即使在极低克重下也提供良好的保护特性。这对于维持涂布基材的良好可再制浆性和可循环使用性是重要的。因此，在一些实施方案中，保护性涂层的基重在0.1-12gsm的范围内，优选地在0.5-8gsm的范围内，更优选地在1-6gsm的范围内。

[0087] 为了最小化保护性涂层中针孔的风险，保护性涂层可优选地以至少两个不同的涂布步骤施涂，其中涂布的膜在这些步骤之间干燥。至少与真空涂层直接接触的层是交联的。作为一个实例，在第一涂布步骤中，将PVOH和柠檬酸以约1-5gsm的干基重施涂，干燥并固化，并且在第二涂布步骤中，将PVOH以约1-5gsm的干基重施涂并干燥。

[0088] 本发明的阻隔膜旨在用作纸和纸板包装材料中的气体阻隔膜。已发现真空涂层和包含交联水溶性聚合物的保护性涂层的组合提供了具有优异的气体阻隔特性和水蒸气阻隔特性的阻隔膜。

[0089] 在一些实施方案中，阻隔膜具有在50％相对湿度和23℃下根据标准ASTM D-3985所测量的小于10cc/m^2/天，并且优选地小于5cc/m^2/天的氧传输速率(OTR)。

[0090] 在一些实施方案中，阻隔膜具有在85％相对湿度和38℃下根据标准ASTM D-3985所测量的小于200cc/m^2/天，并且优选地小于150cc/m^2/天的氧传输速率(OTR)。

[0091] 在一些实施方案中，阻隔膜具有在50％相对湿度和23℃下根据标准ASTM F1249所测量的小于10g/m^2/天，并且优选地小于5g/m^2/天的水蒸气传输速率(WVTR)。

[0092] 本发明的阻隔膜典型地表现出良好的耐油脂性和耐油性。阻隔膜的耐油脂性根据标准ISO 16532-2通过KIT测试进行评价。该测试使用蓖麻油、甲苯和庚烷的一系列混合物。随着油与溶剂的比率降低，粘度和表面张力也降低，使得连续混合物更难以耐受。通过在15秒后不使膜片材变黑的编号最高的溶液来评定性能。保留在纸表面上而不引起失效的编号最高的溶液(最具侵蚀性)报告为“抗油脂值”(最大值为12)。在一些实施方案中，阻隔膜的KIT值为至少10，优选地12，如根据标准ISO 16532-2所测量。

[0093] 存在着对采用有利于使用过的包装材料的再制浆和再循环利用的替代品来取代包装材料(如液体包装板)中作为阻隔层的铝箔和聚烯烃膜的改善的解决方案的需求。本发明的阻隔膜可有利地几乎完全由生物基材料，并优选地由纤维素基材料制造，由此有利于使用过的包含阻隔膜的纸和纸板基包装材料的再制浆和再循环利用。含有95重量％或更多纤维素材料且剩余5％为其它材料的这样的包装材料不会影响包装材料的再循环利用，有时被称为单一材料。

[0094] 在一些实施方案中，阻隔膜的超过95重量％是纤维素基的。

[0095] 在基材的两个表面均经受真空涂布的实施方案中，保护性涂层可以设置在基材的一个或两个真空涂布的表面上。

[0096] 将水溶性聚合物以水溶液或分散体的形式施涂到真空涂层上，并且随后交联并干燥以形成薄保护性涂层。重要的是，分散体或溶液是均匀且稳定的，以导致具有均一阻隔特性的均匀涂层。这种分散体涂布的层可制得极薄，低至十分之一克/m^2，并且可提供高品质均匀的层，前提条件是分散体或溶液是均匀且稳定的。

[0097] 在一些实施方案中，保护性涂层还包含颜料。在一些实施方案中，保护性涂层还包含基于保护性涂层的总干重计1-30重量％，优选地1-20重量％，更优选地2-10重量％的量的颜料。

[0098] 本发明的阻隔膜可优选地用作纸或纸板基包装材料中，特别是包装板、液体包装板(LPB)、纸袋或者纸或纸板管或杯中的阻隔层，用于液体或含液体产品的包装中。因此，根据本文所示的第二方面，提供了一种纸或纸板基包装材料，该纸或纸板基包装材料包含：

[0099] 纸或纸板基础层；以及

[0100] 阻隔膜，该阻隔膜包含：

[0101] 基材；

[0102] 设置在基材上的厚度在1-500nm范围内的真空涂层；以及

[0103] 设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层。

[0104] 根据第二方面的纸或纸板基包装材料的阻隔膜可以如上关于第一方面所阐述来进一步定义。

[0105] 在一些实施方案中，使用设置在基础层与阻隔膜之间的粘合剂聚合物层，将阻隔膜层压到基础层上。因此，在一些实施方案中，纸或纸板基包装材料还包含设置在基础层与阻隔膜之间的粘合剂聚合物层。

[0106] 在其它实施方案中，阻隔膜的基材为纸或纸板基础层的一部分。阻隔膜的基材可以例如使用粘合剂层压到基础层上，或者当MFC用作基材时，MFC可以湿铺设到基础层上。

[0107] 本发明的阻隔膜或纸或纸板基包装材料优选地在不采用通常在用于液体包装材料的阻隔层中使用的任何挤出涂布或层压涂布的聚烯烃涂层的情况下得以实现。相反，本发明的阻隔膜优选地使用更易于与纤维纸和纸板材料分离的材料，并由此有利于板的再制浆。然而，当然也可以将本发明的阻隔膜与常规的挤出涂布或层压涂布的聚烯烃涂层组合。

[0108] 在一些实施方案中，纸或纸板基包装材料中使用的纸或纸板基础层具有20-500g/m^2的范围内，优选地80-400g/m^2的范围内的基重。

[0109] 在一些实施方案中，纸或纸板基包装材料是可再循环利用的，并且根据PTS RH 021/97具有小于30％，优选地小于20％，更优选地小于10％的废品率。

[0110] 根据本文所示的第三方面，提供了一种容器，特别是液体包装容器，该容器包含根据第一方面的阻隔膜或根据第二方面的纸或纸板基包装材料。

[0111] 根据本文所示的第四方面，提供了一种用于制造用于纸或纸板基包装材料的阻隔膜的方法，该方法包括以下步骤：

[0112] a)提供基材；

[0113] b)将厚度在1-500nm范围内的真空涂层施涂在基材上；

[0114] c)将包含水溶性聚合物的涂料溶液施涂到真空涂层；以及

[0115] d)使水溶性聚合物干燥并用交联剂进行交联,以获得设置在真空涂层上的包含交联水溶性聚合物的保护性涂层。

[0116] 基材、真空涂层和保护性涂层可以如上关于第一方面的阻隔层所阐述来进一步定义。

[0117] 在一些实施方案中,基材包含微原纤化纤维素层(MFC层)。

[0118] 在一些实施方案中,保护性涂层的水溶性聚合物选自聚乙烯醇、改性聚乙烯醇、以及多糖、或它们的组合。

[0119] 在一些实施方案中,保护性涂层的水溶性聚合物是聚乙烯醇。

[0120] 在一些实施方案中,保护性涂层的水溶性聚合物通过多官能羧酸交联剂进行交联。在一些实施方案中,多官能羧酸选自柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、酒石酸,以及

[0121] 1,2,3,4-丁烷四羧酸、或它们的组合。在一个优选的实施方案中,多官能羧酸是柠檬酸。

[0122] 还可以使用较高分子量聚羧酸作为交联剂。这种较高分子量聚羧酸的实例包括但不限于聚马来酸和聚(甲基乙烯基醚-共-马来酸)。

[0123] 在一些实施方案中,交联剂是羧酸官能交联剂,优选地柠檬酸。

[0124] 交联剂可以用碱(如NaOH或KOH)缓冲至略高的pH。

[0125] 在一些实施方案中,交联pH在7以下,优选地在3-7的范围内,更优选地在3.5-6.5的范围内。

[0126] 交联剂的量优选地在基于水溶性聚合物的重量计5-50重量%的范围内,更优选地在基于水溶性聚合物的重量计10-40重量%的范围内。

[0127] 干燥可以例如使用热空气、IR辐射、或它们的组合来实现。在一些实施方案中,步骤d)中的干燥和/或交联在55-200℃范围内,优选地在70-200℃范围内的温度下执行。在一些实施方案中,步骤d)中的干燥和/或交联在55-120℃范围内,优选地在70-120℃范围内的温度下执行。

[0128] 在一些实施方案中,该方法还包括将阻隔膜或阻隔膜的基材层压到纸或纸板基础层上。

[0129] 在一些实施方案中,步骤a)中的基材提供在纸或纸板基础层上。

[0130] 本发明的阻隔膜或包含本发明的阻隔膜的纸或纸板基包装材料可以在一侧或两侧上提供有额外的聚合物层。额外的聚合物层当然可能干扰可再制浆性,但在一些应用中可能仍然是需要的或期望的。额外的聚合物层可例如通过挤出涂布、膜层压或分散体涂布来施加。

[0131] 额外的聚合物层可包含一般通常用于纸或纸板基包装材料中的任何热塑性聚合物,或特别是用于液体包装纸板的聚合物。实例包括聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚丙烯(PP)、多羟基链烷酸酯(PHA)、聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)、淀粉和纤维素。聚乙烯,尤其是低密度聚乙烯(LDPE)和高密度聚乙烯(HDPE)是液体包装纸板中最常用和通用的聚合物。

[0132] 热塑性聚合物是有用的,因为它们可以通过挤出涂布技术方便地处理以形成具有良好液体阻隔特性的极薄且均匀的膜。在一些实施方案中,额外的聚合物层包含聚丙烯或聚乙烯。在优选的实施方案中,聚合物层包含聚乙烯,更优选地LDPE或HDPE。

[0133] 在一些实施方案中，额外的聚合物层通过将聚合物挤出涂布到阻隔膜的表面上而形成。挤出涂布是将熔融塑性材料施加到基材以形成极薄、平滑和均匀的层的工艺。涂层可通过挤出塑料本身形成，或者熔融塑料可用作粘合剂以将固体塑料膜层压到基材上。用于挤出涂布的常用塑料树脂包括聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

[0134] 每个额外的聚合物层的基重优选地小于50g/m^2。为了实现连续且基本上无缺陷的膜，典型地要求额外的聚合物层的基重为至少8g/m^2，优选地至少12g/m^2。在一些实施方案中，额外的聚合物层的基重在8-50g/m^2的范围内，优选地在12-50g/m^2的范围内。

[0135] 一般来讲，虽然产品、聚合物、材料、层和工艺以“包含”各种组分或步骤的形式描述，但产品、聚合物、材料、层和工艺也可以“基本上由各种组分和步骤组成”或“由各种组分和步骤组成”。

[0136] 虽然已经参考各种示例性实施方案描述了本发明，但是本领域的技术人员将理解，在不脱离本发明范围的情况下，可以作出各种改变并且可以用等同物替换其要素(元件)。此外，在不脱离本发明的基本范围的情况下，可以作出许多修改以使特定的情况或材料适应本发明的教导。因此，本发明并不旨在限于作为实施本发明设想的最佳模式所公开的特定实施方案，而是本发明将包括落入所附权利要求范围内的所有实施方案。

[0137] 实施例

[0138] 为了评价本发明的阻隔膜，执行了将本发明的膜的氧气透过率(OTR)和水蒸气透过率(WVTR)与参考膜进行比较的测试。

[0139] 实施例1.未涂布的MFC膜(参考)

[0140] 在fourdrinier造纸机中，使用湿法成网技术制备了未涂布的32gsm MFC和软压区压延膜。供料含有MFC(SR>94)。用于MFC膜的原料为漂白牛皮纸(kraft)浆。膜的含水量为约4重量％。膜的Gurley-Hill值为42 300s/100ml(根据标准ISO 5636/6测定，对于该装置的最大值)。

[0141] 根据标准ASTM D-3985，在50％相对湿度和23℃下，采用Mocon Oxtran 2/22装置来测量OTR。在23℃和50％相对湿度(本文称为23℃/50RH)下，膜的OTR为9117和5955cc/m^2/天。在38℃和85％相对湿度的热带条件(本文称为38℃/85RH)下，OTR是不可测量的。

[0142] 根据标准ASTM F1249，采用Mocon Permatran 3/34来测量相应样品的WVTR。WVTR过高而无法在23℃/50RH和38℃/85RH下测量。

[0143] 实施例2.金属化MFC膜(参考)——直接金属化

[0144] 将实施例1的膜用作基材。使用也用于纸的金属化的标准装置，采用铝金属通过物理气相沉积使基材经受真空金属化。

[0145] 目标铝涂布重量估计为约100mg/m^2或约30-40nm。

[0146] 金属化后，当根据标准ASTM D-3985采用Mocon Oxtran 2/22装置测量时，在23℃/50RH下，膜的OTR为126和33cc/m^2/天。

[0147] 在23℃/50RH下，金属化膜的WVTR值为116和113g/m^2/天。

[0148] 这显示出金属化改善了OTR还有WVTR，但该水平仍然不足以用于工业应用。

[0149] 实施例3.具有非交联PVOH涂层的金属化MFC膜

[0150] 在这种情况下，使以上样品金属化，然后使用棒式涂布机用PVOH(Poval 6-88，Kuraray)进行后涂布。PVOH涂布重量估计为约10gsm。

[0151] PVOH涂布膜的OTR得到显著改善。PVOH涂布膜的OTR为2.8和1.4cc/m^2/天(23℃/50RH)以及102和116cc/m^2/天(38℃/85RH)。

[0152] 对应的WVTR为10.8和9.1g/m^2/天(23℃/50RH)以及575和648g/m^2/天(38℃/85RH)，证实WVTR得到改善。

[0153] 实施例4.具有交联PVOH涂层的金属化MFC膜(本发明)

[0154] 在这种情况下，制备了PVOH(Poval 6-88,Kuraray)和柠檬酸(CA)的涂布水溶液。PVOH浓度为14.5重量%，并且柠檬酸浓度为PVOH浓度的25重量%。涂料溶液的pH为约2。涂料溶液以与实施例3类似的方式施涂，并且样品在室温下干燥。涂层的干基重估计为约10gsm。

[0155] PVOH涂布膜的OTR得到显著改善。PVOH/CA涂布膜的OTR为2.6和1.4cc/m^2/天(23℃/50RH)以及99和144cc/m^2/天(38℃/85RH)。

[0156] 对应的WVTR为4.5和4.8g/m^2/天(23℃/50RH)以及615和706g/m^2/天(38℃/85RH)，证实WVTR得到显著改善，尤其是在23℃/50RH下。

[0157] 实施例5.具有非交联PVOH泡沫涂层的金属化MFC膜

[0158] 在这种情况下，将如实施例3中使用的PVOH溶液制备成泡沫，以便模拟较低溶剂和更软式施涂的涂层。在连续混合期间，通过将空气混入PVOH溶液中实现发泡。泡沫的密度为约40g/100ml。使用棒式涂布机将泡沫施涂到金属化MFC膜。与液体涂层相比，泡沫涂层给出了更均匀的基材和更少的水诱导的起皱(wrinkling)和溶胀。涂层的干基重比实施例3更小。

[0159] PVOH泡沫涂布膜的OTR得到显著改善。PVOH泡沫涂布膜的OTR为1.4和1.8cc/m^2/天(23℃/50RH)和66cc/m^2/天(38℃/85RH)。

[0160] 对应的WVTR为6.9和1.3g/m^2/天(23℃/50RH)以及431g/m^2/天(38℃/85RH)。

[0161] 实施例6.具有交联PVOH泡沫涂层的金属化MFC膜(本发明)

[0162] 在这种情况下，将如实施例4中使用的PVOH溶液与CA一起制备成泡沫，以便模拟更少溶剂和更软式施涂的涂层。在连续混合期间，通过将空气混入PVOH溶液中实现发泡。泡沫的密度为约40g/100ml。使用棒式涂布机将泡沫施涂到金属化MFC膜。与液体涂层相比，涂层给出了更均匀的基材和更少的水诱导的起皱和溶胀。

[0163] PVOH涂布膜的OTR得到显著改善。PVOH/CA涂布膜的OTR为0.8cc/m^2/天(23℃/50RH)，并且WVTR为10.6g/m^2/天(23℃/50RH)。

[0164] 实施例7.具有交联PVOH泡沫涂层以及在升高的温度下干燥的金属化MFC膜(本发明)

[0165] 将在实施例6中获得的膜样品在150℃的烘箱中进一步干燥/固化5分钟。

[0166] 固化后膜的OTR为0.8和7.2cc/m^2/天(23℃/50RH)以及20cc/m^2/天(38℃/85RH)。

[0167] 固化后膜的WVTR为3.5和7g/m^2/天(23℃/50RH)以及35g/m^2/天(38℃/85RH)。

[0168] 结果证实，通过在升高的温度下固化可以进一步改善阻隔特性，并且尤其是WVTR。