



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109562609 A

(43)申请公布日 2019.04.02

(21)申请号 201780049421.5

(22)申请日 2017.07.26

(30)优先权数据

16183923.8 2016.08.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.12

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/068927 2017.07.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/028996 EN 2018.02.15

(71)申请人 科莱恩塑料和涂料有限公司

地址 瑞士穆滕茨

(72)发明人 A·德科尔特斯 T·穆勒

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 邹智弘

(51)Int.Cl.

B32B 27/08(2006.01)

B32B 9/02(2006.01)

B32B 27/06(2006.01)

B32B 27/18(2006.01)

B32B 27/28(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

B32B 27/32(2006.01)

B32B 27/34(2006.01)

B32B 27/36(2006.01)

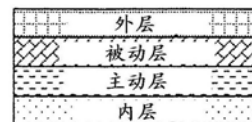
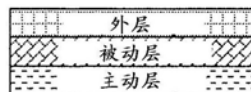
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

氧气阻隔性塑料材料

(57)摘要

本发明涉及多层包装膜,其包括至少三个不同类型的层(A)、(B)和(C):(A)为至少一个外层,(B)为至少一个被动氧气阻隔层,(C)为至少一个主动氧气清除层,其特征在于,-至少一个外层(A)为热塑性聚合物;-至少一个被动氧气阻隔层(B)选自乙烯-乙烯醇共聚物、聚氯乙烯、聚氯乙烯的共聚物、聚乙烯醇、聚偏二氯乙烯、聚偏二氯乙烯的共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯腈的共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚呋喃二甲酸乙二醇酯、聚硅氧烷和聚酰胺;-至少一个主动氧气清除层(C)包含a)塑性材料,其为聚烯烃、聚烯烃共聚物或聚苯乙烯,和添加剂(b)和(c),其中b)为多萜树脂;和c)为过渡金属催化剂。



1. 多层包装膜,其包括至少三个不同类型的层(A)、(B)和(C):
 - (A)为至少一个外层,
 - (B)为至少一个被动氧气阻隔层,
 - (C)为至少一个主动氧气清除层,其特征在于,
 - 所述至少一个外层(A)为热塑性聚合物;
 - 所述至少一个被动氧气阻隔层(B)选自乙烯-乙醇共聚物、聚氯乙烯、聚氯乙烯的共聚物、聚乙烯醇、聚偏二氯乙烯、聚偏二氯乙烯的共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯腈的共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚呋喃二甲酸乙二醇酯、聚硅氧烷和聚酰胺;
 - 所述至少一个主动氧气清除层(C)包含
 - a) 塑性材料,其为聚烯烃、聚烯烃共聚物或聚苯乙烯,和添加剂(b)和(c),其中
 - b) 为多萜树脂;和
 - c) 为过渡金属催化剂。
2. 根据权利要求1所述的多层包装膜,其中在相同的氧气清除层中组合所述添加剂b)和c)。
3. 根据权利要求1或2所述的多层包装膜,其另外包括至少一个内层(D),所述内层为热塑性聚合物。
4. 根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述主动氧气清除层(C)的至少一个夹在被动氧气阻隔层(B)与内层(D)之间,或当没有内层时夹在被动氧气阻隔层与包装本身的内侧之间。
5. 根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中选自水分阻隔层、强化层和粘合层的一个或更多个另外的层位于所述层(A)、(B)、(C)和(D)的至少两个之间。
6. 根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述多萜树脂(b)含有选自以下的单体: α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -萜品烯、柠檬烯、降冰片烯、月桂烯、水芹烯、香芹酮、茨烯、2-萜烯、3-萜烯、紫苏醇、紫苏醛、紫苏酸、紫苏醇的烷基酯、紫苏醇的芳基酯、紫苏醇的芳基烷基酯、紫苏醇的烷基芳基酯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、 β -香茅醇、 β -香茅烯、香茅醛、香茅酸、 β -香茅醇的烷基酯、 β -香茅醇的芳基酯、 β -香茅醇的芳基烷基酯、 β -香茅醇的烷基芳基酯、香叶醇、香叶醛、香叶醇的烷基酯、香叶醇的芳基酯、香叶醇的芳基烷基酯、香叶醇的烷基芳基酯、芳樟醇、芳樟醇的烷基酯、芳樟醇的芳基酯、芳樟醇的芳基烷基酯、芳樟醇的烷基芳基酯、橙花叔醇、橙花叔醇的烷基酯、苦橙油醇的芳基酯、苦橙油醇的芳基烷基酯、苦橙油醇的烷基芳基酯、马鞭烯醇、马鞭烯酮、马鞭烯醇的烷基酯、马鞭烯醇的芳基酯、马鞭烯醇的芳基烷基酯、马鞭烯醇的烷基芳基酯及其混合物。
7. 根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述多萜树脂(b)为 α -蒎烯、 β -蒎烯或 α/β 蒎烯的混合物的均聚物或共聚物。
8. 根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述过渡金属催化剂(c)含有铁、镍、锰、钴或铜。
9. 根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述添加剂(b)以0.05至10重量%的量使用,基于相应主动氧气清除层(C)的总重量计。
10. 根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述过渡金属催化剂(c)以

0.001至1重量%的量使用,基于相应主动氧气清除层(C)的总重量计。

11.根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述被动氧气阻隔层的厚度与多层膜的总厚度相比在3至30%范围内。

12.根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其中所述主动氧气清除层的厚度与多层膜的总厚度相比在9至43%范围内。

13.根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜,其为容器的形式。

14.用于制造根据前述权利要求任一项所述的多层包装膜的方法,包括提供根据层(A)、(B)和(C)和任选的(D)的聚合物,提供添加剂(b)和(c)的步骤,以及包括混合物步骤和成形过程。

15.根据权利要求14所述的方法,其中以母料形式提供所述添加剂(b)和(c)。

氧气阻隔性塑料材料

技术领域

[0001] 本发明涉及氧气阻隔性塑料材料,其包含有机聚合物和多萜 (polyterpenic) 树脂主动氧气阻隔剂,以增强在包装应用中的氧气敏感性产品的质量和贮藏期限。本发明还涉及氧气阻隔性塑料材料,可以将其加工成多层硬质容器或柔性膜以相比于本领域中已知的其它氧气阻隔性组合物在增强的澄清度下赋予氧气阻隔性质。此外,本发明涉及氧气阻隔性组合物在食品、饮料和药品包装中的用途和涉及包含所述氧气阻隔性组合物的塑料材料和制品。

[0002] 出于本发明的目的,母料 (MB) 为包括聚合物型载体或液体载剂和添加剂的组合物,其中,所述添加剂以比在最终应用中或在最终制品中更高的浓度存在于母料中,并且所述载体不一定是最终应用或最终制品的有机聚合物。母料中的添加剂的优选浓度优选地在 0.5 至 90 重量%,更优选地在 1 至 80 重量%的范围内,所述重量%在每种情况下基于母料的总重量计。

[0003] 出于本发明的目的,配混物 (CO) 为包括有机聚合物和添加剂的组合物,其中所述添加剂以用于最终应用或最终制品的期望的浓度存在于配混物中,且所述有机聚合物为最终应用或最终制品的有机聚合物,从而使得仅将所述配混物借助物理成形方法制成最终应用或最终制品的期望的形状。

背景技术

[0004] 用于食品和饮料、个人护理、医学、药学、家用和工业产品的包装需要对氧气的高阻隔性质以保存包装内容物的新鲜度和质量。传统材料(如玻璃或金属)制成的容器提供了对物质从容器离开和物质从环境进入容器的优异的阻隔性。在大部分情况下,渗透玻璃或金属容器的气体是可忽略的。不过,由于比材料(如玻璃和金属)的潜在更低的成本和功能的有利之处(如热密封性、可微波性、光学性质、重量轻、减少的破损和无限制的尺寸和形状),近年来越来越多地包装中使用塑料材料。通常用于包装应用的聚合物材料是聚烯烃(即,LDPE、LLDPE、PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂(PET)。聚烯烃(下文中称为PO)和PET二者具有许多用于包装应用中的有利的性质,但它们不具有在许多氧气敏感性应用中所需要或期望的气体阻隔性质。事实上,存在例如为良好的氧气阻隔剂,但为差的水蒸气阻隔剂并且反之亦然聚合物。阻隔性聚合物通常依赖偶极-偶极相互作用以降低链移动性,并因此降低对于渗透物的扩散性移动。不具有偶极-偶极相互作用的聚合物(如PO)例如溶解极少的水,但具有对非极性分子(如O₂和CO₂)的高亲和性并且非常容易渗透。另一方面,尽管水分子容易键合氢并且渗透基质,但是PET是较不多孔的并且与氧气的相互作用较弱。

[0005] 已提出克服与塑料容器相关的阻隔问题的许多解决方案。

[0006] 包装工业已开发了例如包括混合的聚合物层的多层结构。这些层合的包装容器提供了尽管并不与玻璃和钢具有可比性,但接近玻璃和钢的改进的阻隔性质。在许多硬质和柔性包装应用中,维持可回收性、阻隔性质和澄清度的适当平衡是最关键的。

[0007] 使用含有比聚合物外层更高的阻隔性聚合物材料的内层(有时为夹层)的多层膜

或瓶是常规的。典型地,中央层是高阻隔性聚合物,其减缓氧气通过容器壁的渗透率。将这样的体系归类为被动阻隔物。最常见的高阻隔性聚合物的实例包括乙烯-乙醇(EVOH)和聚酰胺。用于这样的多层结构的常见构造会包括PO的内层和外层与乙烯-乙醇(EVOH)的中央层,或PET的聚合物内层和聚合物外层与聚酰胺的中央层。

[0008] 使用聚合物(如EVOH)替代赋予氧气阻隔性质的其它材料(如薄的金属箔或无机氧化物的气相沉积层)的有利之处之一在于聚合物加工技术(如挤出、注射成型、薄膜吹塑)是可利用的且无须任何生产之后的后处理。然而,EVOH的缺点在于是水敏感的,以及为了维持其氧气阻隔性质,通常必要的是用水分阻隔性材料(如聚烯烃)涂覆或与其层合。EVOH的该缺点代表塑料材料变压器和食品、制药、个人护理、消费品和电子公司目前面临的主要挑战。事实上所发生的是,在高于65%的相对湿度(从现在开始称为r.h.)条件(根据ISO 144663-2)下,EVOH由于其羟基的亲水特性而从环境中缓慢地吸收水分,直到其达到r.h.的平衡。在该过程期间,EVOH损失其结晶结构并且因此损失其针对氧气进入的阻隔性质。作为实例,食品包装制品在许多情况下容易暴露至这样的条件,例如在遍及具有湿热带气候的国家运输期间,或者更简单地当包装具有高湿度水平的食物时。高的r.h.并非在使用EVOH时会对包装的氧气阻隔性质产生不利影响仅有的条件;低至30°C的温度也具有负面影响。在该情况下,阻隔性质的损失随着温度的升高呈指数增长,最终到达EVOH完全无效的点。氧气在该点通过渗透包装壁自由地进入包装,并且因此加速其敏感内容物不可避免地经历的腐败过程。这种有害影响(由于湿度和/或高的温度二者)是一种相对持久的影响,并且通常在重新建立EVOH分子的结晶结构之前,它可能需要长达7天(假设包装在该时间期间可以避免上述条件)。由于所包装的产品的特性(即,热和/或无菌填充需要用在高达120°C以上的温度加热的产品填充包装容器),对食品生产商的后果相当广泛,无法在高的r.h.和/或温度条件下提供冷链储存或延迟运输时间,不可避免地缩短了食品的贮藏期限。一些另外的重要后果在于,由于公司无法保证足够长的贮藏期限以便在全球范围内销售其所有产品,因此每年全球浪费的食品数量巨大。

[0009] 为了进一步减少氧气进入包装,可将少量过渡金属盐添加至PO共混物中以催化和主动地促进添加剂的氧化,由此进一步增强包装本身的氧气阻隔特性。其中物质以化学或生物方式消耗氧气或与氧气反应而提供氧气阻隔性质的该方法被称为主动氧气阻隔剂,并且不同于试图物理上减缓氧气穿过包装壁的渗透的被动氧气阻隔剂。

[0010] 目前可行的解决方案包括使用相当复杂的系统。这些通常要求存在水以活化氧气清除剂。水分必须来自例如包装中所含的产品(经常是食品本身),并且因此例如将脱水食物排除于这些技术可应用的范围以外。此外在其它情况下,紫外-可见(UV-Vis)照射是必需的,从而活化阻隔剂组分的清除作用,因此需要使用另外的加工步骤。

[0011] 除了包装产品的纯粹的性能和保护外,外观也是产品差异化的关键因素。透明材料的趋势近年来已成为食品包装行业的关键,并继续获得动力。在需要澄清度的那些应用中,特别是对于PO应用,包装制品应具有接近原始聚合物的光学性质。产品可见性是功能和美学方面的强大工具。其允许最终消费者在不打开包装的情况下轻松查看他们正在购买的产品并检查其外观,并且使产品制造商能够容易地使用视觉系统,金属探测器和手动目视检查轻松地检查已包装的产品。

[0012] 如上所述,在由氧气阻隔材料与树脂如PO的共混物制成的包装制品的阻挡层中,

雾度可以产生自:I)阻隔性材料与基础聚合物的不混溶性,II)不能产生足够小而不干扰光通过的结构域的分散相和III)阻隔性材料对PO结晶行为的负面影响。使这样的雾度最小化的一种途径是仔细选择基础树脂以改进阻隔性材料的分散并且因此减少但并不基本上消除混浊;并且使不利的结晶效应最小化。该途径可能限制基础聚合物树脂的选择。另一种途径是将用作增容剂的组合物用于降低雾度。这些途径增加了阻隔层的成本,并且增容剂添加了必须评估其与食品接触的适用性的另外的材料。因此,存在对于提供高的氧气阻隔能力并且基本上透明的改进的塑料材料的需求。

[0013] 与其中例如通过将阻隔材料保持在小的、高度透氧的小袋中而将阻隔材料与食品分离的发明相比,将主动氧气阻隔添加剂直接包括在最终制品的聚合物基质中的可能性代表了明显的优势。这样的系统的不利之处包括需要另外的包装步骤以及其中小袋破裂的潜在污染或消费者意外将其咽下的风险。

[0014] US-8609744公开了氧气清除性混合物,其包含可氧化的金属组分和尤其是待与LDPE混合的电解质组分。这样的体系的不利之处在于,来自食物本身的水分对触发清除效果至关重要,因此不能应用于干食品。

[0015] EP2112201公开了组合物,其包含聚烯烃、基于金属的氧气清除剂、粘土或成核剂和含有EVOH、纳米粘土和增容剂的基于聚酰胺尼龙的母料。

[0016] EP-0918818公开了一种氧气清除性组合物,其包含可氧化的多萜和金属催化剂,其有效地催化塑料材料中的氧气清除。仅描述了单层膜上的应用。

[0017] WO-9625058公开了一种氧气清除系统,其中必须将可氧化的多萜和金属催化剂置于多层膜的两个单独的层中。

[0018] WO 02/36670公开了一种硬脂酸钴与可氧化树脂的母料。

[0019] 总而言之,已进行许多尝试来制备氧气阻隔性和/或清除性制品。存在包括使用层合结构的许多方式,以及包括引入无机粉末、盐和/或牺牲性可氧化化合物的其它方式。这些体系的大多数具有至少一个或若干个不利之处,包括差的加工性质、使膜机械性质折中、如果暴露至某种相对湿度或温度时缺乏阻隔效果、不足的氧气吸收、水分或紫外-可见活化需求并且它们的大部分还有差的澄清度和缺乏可回收性。

[0020] 存在对于满足所有前述要求的改进的氧气阻隔性组合物、用于生产所述组合物的方法和将这些组合物用于包装制品的方法的需求。特别是存在对于其性能不依赖于存在水分或高的温度以保留被动阻隔性质或存在水或紫外光用于活化清除效果的、具有优异的阻隔和清除能力多层透明的薄壁制品和容器的需求。

[0021] 尤其是,希望获得改进的气体阻隔性PO组合物,可以将其吹塑或流延为膜或片材或挤出吹塑成型为具有降低的雾度并且不需要任何进一步活化的多层容器。这对于需要(较)长贮藏期限(如新鲜的或加工的肉类、即食食品和其它氧气敏感性材料)的容器而言是特别需要的。

发明内容

[0022] 在本发明的范围内为具有多层氧阻隔组分的多层膜,其包括至少三个层,其中所述层的至少一个为被动氧气阻隔层和所述层的至少一个为主动氧气清除层,所述主动氧气清除层以比穿过包装壁的氧气的渗透率更快的速率吸收氧气并且夹在被动氧气阻隔层和

- 包装的内侧之间。此外,产品的贮藏期限需求要求应当将氧气清除活性维持延长的时间段。
- [0023] 已出人意料地发现:
- [0024] (a) 通过在聚烯烃塑料材料中使用多萘基添加剂作为主动氧气清除剂与在下文详述的过渡金属催化剂组合
- [0025] (b) 当(a)中的这样的体系构成多层塑料膜中的一个或更多个层时,其中这些层的至少一个关于被动阻隔层和包装的内侧是内部的(c) 当将这样的多层膜暴露至高的相对湿度(65%以上)和/或高的温度(30°C以上)的条件时,
- [0026] 包装材料的阻隔性质
- [0027] -保持相当于在更低的r.h.条件(低于65%)储存的包装的阻隔性质
- [0028] 和/或
- [0029] -关于在更低的温度(低于30°C)储存的包装制品改进至1.5倍。
- [0030] 这归因于主动氧气清除层得以实现,所述主动氧气清除层即使在高的r.h.或温度的环境或诱发条件时改变了被动阻隔层的结晶结构时(这之后不再能够阻断O₂进入),也能够补偿穿过包装壁的增加的氧气进入。
- [0031] 本发明涉及多层包装膜,其包括至少三个不同类型的层(A)、(B)和(C):
- [0032] (A)为至少一个外层,
- [0033] (B)为至少一个被动氧气阻隔层,
- [0034] (C)为至少一个主动氧气清除层,
- [0035] 其特征在于,
- [0036] -至少一个外层(A)为热塑性聚合物,优选选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯及其共聚物;
- [0037] -至少一个被动氧气阻隔层(B),选自乙烯-乙醇共聚物、聚氯乙烯、聚氯乙烯的共聚物、聚乙烯醇、聚偏二氯乙烯、聚偏二氯乙烯的共聚物、聚丙烯腈、聚丙烯腈的共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚呋喃二甲酸乙二醇酯(polyethylenefuranoate)、聚硅氧烷和聚酰胺;
- [0038] -至少一个主动氧气清除层(C),其包含
- [0039] a) 塑性材料,其为聚烯烃、聚烯烃共聚物或聚苯乙烯,和添加剂(b)和(c):
- [0040] 其中
- [0041] b) 为多萘树脂,优选由环状或非环状单萘烃聚合和/或共聚产生;
- [0042] c) 为过渡金属催化剂。
- [0043] 术语“外层”定义了位于包装制品的外侧并且通常与周围环境接触的层。
- [0044] 在本发明的优选实施方案中,多层包装膜另外包括至少一个内层(D),其为热塑性聚合物,优选选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯及其共聚物。
- [0045] 术语“内层”定义了包装的最内层的层。内层起密封层的作用,为与包装内侧所含的产品直接接触的层。
- [0046] 根据本发明,在相同的氧气清除层中组合添加剂b)和c)。
- [0047] 在另一实施方案中,多层包装膜包含氧气阻隔组分,其中被动阻隔层夹在两个主动氧气清除层之间。
- [0048] 在一些实施方案中,可以将添加剂或功能层置于不同的层(A)、(B)和/或(C)和/或

任选的D之间。

[0049] 可以根据本发明的多层包装膜用于各种包装制品中,例如但不限于,膜、柔性或硬质的片材、柔性袋、小袋、层合或非层合的热成形的容器、硬质或半硬质容器或其组合。

附图说明

[0050] 因此已经在本文中概括地描述了本发明,以下是对附图的简要说明。当适用时,这些并非必然按比例绘制。本发明对多层结构的适用性不仅限于以下结构,而且也不限于类似的层合或非层合多层结构。在图中,“被动层”意指被动氧气阻隔层和“主动层”意指主动氧气清除层。

[0051] 图1:这是根据本发明的多层膜的横截面侧视图。可以看出,主动氧气清除层夹在被动氧气阻隔层与包装的内侧或另外的内层/密封层之间。当不同层之间的相容性问题所需要时,所述膜可以包括粘结层或粘合层。

[0052] 图2:这是根据本发明的多层膜的横截面侧视图。可以看出,被动氧气阻隔层夹在两个主动氧气清除层之间。所述膜可以包括介于主动层与被动阻隔层之间或介于主动层与邻近的外层和/或任选的内层之间的粘结层。

[0053] 图3:这是根据本发明的多层膜的横截面侧视图。可以看出,主动氧气清除层夹在两个随后的被动氧气阻隔层与包装的内侧或另外的内层/密封层之间。当不同层之间的相容性问题所需要时,所述膜可以包括粘结层或粘合层。

[0054] 图4:这是根据本发明的多层膜的横截面侧视图。可以看出,主动氧气清除层夹在两个被动氧气阻隔层之间。所述膜可以包括粘结层,所述粘结层介于外层与第一被动阻隔层,主动氧气清除层与两个被动阻隔层,和最后的被动阻隔层与内层之间。

[0055] 图5:这是根据本发明的多层膜的横截面侧视图。可以看出,被动氧气阻隔层夹在两个主动氧气清除层之间。所述膜可以包括粘结层,所述粘结层介于外层与第一主动氧气清除层,被动氧气阻隔层与两个主动氧气清除层,和最后的氧气清除层与聚乙烯(PE)层之间。

[0056] 图6:这是根据本发明的多层膜的横截面侧视图。可以看出,两个主动氧气清除层之一夹在两个被动阻隔层之间和另一个夹在被动阻隔层之一与外层之间。所述膜可以包括粘结层,所述粘结层介于外层与第一主动氧气清除层,第一被动氧气阻隔层与两个主动氧气清除层,第二氧气清除层与两个被动阻隔层,和最后的被动阻隔层与内层之间。

[0057] 图7:这是根据本发明的层合的多层膜的实例的横截面侧视图。可以看出,聚偏氯乙烯(从此开始为PVdC)层夹在起外层作用的PET层与第一主动氧气清除层之间。被动氧气阻隔层记载两个主动氧气清除层之间。可以任选地存在内层。当不同层之间的相容性问题所需要时,所述膜可以包括粘结层或粘合层。

[0058] 图8:这是根据本发明的层合的多层膜的实例的横截面侧视图。可以看出,PVdC层夹在起外层的作用的PET层与第一被动阻隔层之间。主动氧气清除层夹在两个被动氧气阻隔层之间。可以任选地存在内层。当需要时,所述膜可以包括粘结层或粘合层。

具体实施方式

[0059] 氧气阻隔在本发明中是指通过提供与氧气反应、吸收氧气和/或消耗氧气的物质

减少或消除包装制品内侧的氧气渗透。这被称为主动氧气阻隔,并且不同于尝试密封产品以远离氧气的被动氧气阻隔。被动氧气阻隔层并不总是完全阻止氧气渗透包装内侧而是减缓其进入至一定程度。

[0060] 对于本发明的所有实施方案,优选的是主动氧气清除层的至少一个夹在被动氧气阻隔层与内层之间或当缺少内层时的包装本身的内侧之间。

[0061] 随后,图1至图8中报告的所有示出的实施方案也落入该定义内。在这些和其它实施方案中,可以将一个或多个中间层(例如粘结层或粘合层)设置在多层膜的任何层界面之间,并且更具体地说,在需要使用它们(否则将不相容)的结合两个层所需的任何地方。

[0062] 图1至8报告了本发明的一系列可能的实施方案,其中各种组分以各种各样的方式组合以制备多层膜。塑性材料的改革者(converter)通常根据食品生产者的特定需要以及包装应当包含和保护的商品的特性来决定多层薄膜的结构。因此,在本专利中不可能引用现今采用的每种可能的多层结构。尽管如此,图1至8表示代表真实包装结构的配置,但不必然包括本发明可应用到的所有实施方案。

[0063] 一些最常用的被动阻隔剂的结晶结构通过暴露至高于65%的湿度(当包装湿食品或当包装在运输或储存期间暴露至这样的环境条件时)或温度高于30°C(在包装灭菌过程期间或储存和/或运输的环境条件)而明显改变。结晶度的改变不是永久性的效果,但是如果和一旦上述条件被阻止,材料就可以恢复到其原始的结晶状态。这种可逆过程发生所需的时间可能长达一周以上。在此期间,氧气能够以更快的渗透速率渗透通过包装,从而缩短其中所含的食品或药物的贮藏期限。通常为了限制这种情况发生,必须将水分阻隔层插入被动阻隔层和暴露至高水分的膜表面之间。

[0064] 本发明的氧气阻隔组合物可用于制备能够补偿被动阻隔物性能损失的多层膜,因此达到类似于已暴露至高的湿度和/或温度的相同多层膜的氧气透过率水平。

[0065] 主动氧气清除层(C)

[0066] 通常,主动氧气清除剂层通过以化学方式与来自包装的外侧同时渗透穿过聚合物基质的氧气反应而阻止所述氧气。也可以与在密封/闭合时可能仍然保持捕陷在包装内侧的氧气发生相同的反应,从而在延长的时间使最终制品内侧的氧气浓度保持恒定或降低。主动清除剂层通常具有至少0.1cc/(g清除剂*天)的吸收能力。

[0067] 优选的聚烯烃和聚烯烃共聚物,即本发明意义内的组分(A)和/或(D),为本领域已知的热塑性聚烯烃,并且其选自

[0068] -聚乙烯(PE),优选选自高密度聚乙烯(HDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、茂金属低密度聚乙烯(mLDPE)和茂金属线型低密度聚乙烯(mLLDPE),

[0069] -聚丙烯(PP),优选选自聚丙烯均聚物(PPH)、聚丙烯无规共聚物(PP-R)和聚丙烯嵌段共聚物(PP-嵌段-COPO),

[0070] -PE共聚物,优选选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯和丙烯酸甲酯的共聚物(EMA)、乙烯和丙烯酸丁酯的共聚物(EBA)、乙烯和丙烯酸乙酯的共聚物(EEA)、和环烯烃共聚物(COC),

[0071] -通用聚苯乙烯(GPPS)和高抗冲聚苯乙烯(HIPS);

[0072] 更优选选自

[0073] -高密度聚乙烯 (HDPE) 和低密度聚乙烯 (LDPE) ,

[0074] -聚丙烯均聚物 (PPH) ,

[0075] -通用聚苯乙烯 (GPPS) 。

[0076] 优选的聚苯乙烯,即本发明意义内的组分(A)和/或(D),可以为苯乙烯均聚物,烷基苯乙烯均聚物,优选C₁-C₄-烷基苯乙烯均聚物,例如 α -甲基苯乙烯均聚物;苯乙烯共聚物,特别是高抗冲聚苯乙烯(HIPS)。

[0077] 高抗冲聚苯乙烯(HIPS)通常通过由苯乙烯和任选的一种或多种可共聚的乙烯基单体的混合物(优选苯乙烯、甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、丁基苯乙烯、卤代苯乙烯、乙烯基烷基苯(如乙烯基甲苯、乙烯基二甲苯)、丙烯腈、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸的低级烷基酯的混合物),在橡胶状聚合物主干(trunk)(包括选自聚丁二烯、聚异戊二烯的共聚物、橡胶状苯乙烯-二烯共聚物、丙烯酸系橡胶、腈橡胶和烯属橡胶(如丙烯二烯单体橡胶(PDM)和丙烯酸橡胶(PR))存在下接枝聚合而制备。在高抗冲聚苯乙烯中,橡胶状聚合物主干通常占接枝的聚合物的总重量的5至80重量%,优选5至50重量%。

[0078] 组分(A)和/或(D)的优选密度为1.0至1.1g/cm³,更优选1.02至1.06g/cm³,甚至更优选1.03至1.05g/cm³。

[0079] 优选的聚苯乙烯是根据ISO 1133于200°C/5kg的MFR为0.1至300g/10min,更优选1至200g/10min,甚至更优选5至100g/10min,特别是10至50g/10min,更特别是15至35g/10min,尤其是20至25g/10min的聚苯乙烯。

[0080] 添加剂(b)为多萜树脂,含有选自以下的环状或非环状单体: α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎品烯、柠檬烯、降冰片烯、月桂烯、水芹烯、香芹酮、蒎烯、2-蒎烯、3-蒎烯、紫苏醇、紫苏醛、紫苏酸、紫苏醇的烷基酯、紫苏醇的芳基酯、紫苏醇的芳基烷基酯、紫苏醇的烷基芳基酯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、 β -香茅醇、 β -香茅烯、香茅醛、香茅酸、 β -香茅醇的烷基酯、 β -香茅醇的芳基酯、 β -香茅醇的芳基烷基酯、 β -香茅醇的烷基芳基酯、香叶醇、香叶醛、香叶醇的烷基酯、香叶醇的芳基酯、香叶醇的芳基烷基酯、香叶醇的烷基芳基酯、芳樟醇、芳樟醇的烷基酯、芳樟醇的芳基酯、芳樟醇的芳基烷基酯、芳樟醇的烷基芳基酯、橙花叔醇、橙花叔醇的烷基酯、苦橙油醇(nerolidiol)的芳基酯、苦橙油醇的芳基烷基酯、苦橙油醇的烷基芳基酯、马鞭烯醇、马鞭烯酮、马鞭烯醇的烷基酯、马鞭烯醇的芳基酯、马鞭烯醇的芳基烷基酯、马鞭烯醇的烷基芳基酯及其混合物。

[0081] 在其它特别的实施方案中,多萜树脂还可以为不饱和单萜(如 α -蒎烯、 β -蒎烯、 γ -蒎品烯、柠檬烯、降冰片烯、月桂烯、水芹烯、香芹酮、蒎烯、2-蒎烯、3-蒎烯、紫苏醇、紫苏醛、紫苏酸、紫苏醇的烷基酯、紫苏醇的烷基酯、紫苏醇的芳基烷基酯、紫苏醇的烷基芳基酯、 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、 β -香茅醇、 β -香茅烯、香茅醛、香茅酸、 β -香茅醇的烷基酯、 β -香茅醇的烷基酯、 β -香茅醇的芳基烷基酯、 β -香茅醇的烷基芳基酯、香叶醇、香叶醛、香叶醇的烷基酯、香叶醇的芳基酯、香叶醇的芳基烷基酯、香叶醇的烷基芳基酯、芳樟醇、芳樟醇的烷基酯、芳樟醇的芳基酯、芳樟醇的芳基烷基酯、芳樟醇的烷基芳基酯、橙花叔醇、橙花叔醇的烷基酯、苦橙油醇的芳基酯、苦橙油醇的芳基烷基酯、苦橙油醇的烷基芳基酯、马鞭烯醇、马鞭烯酮、马鞭烯醇的烷基酯、马鞭烯醇的芳基酯、马鞭烯醇的芳基烷基酯、马鞭烯醇的烷基芳基酯)与石油基或来自可再生来源的烯属不饱和单体,如苯乙烯, α -甲基苯乙烯,丙烯酸烷基酯,甲基丙烯酸烷基酯,烷酸乙烯酯如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯等,乙烯-乙酸乙烯酯、苯乙

烯-马来酸酐和类似单体的共聚物。

[0082] 添加剂 (b) 的优选实施方案为不饱和环状单萜如 α -蒎烯、 β -蒎烯、 δ -柠檬烯、 α/β -蒎烯的混合物等的均聚物或共聚物的多萜树脂,及其共混的组合。

[0083] 在本发明的更优选的实施方案中,添加剂 (b) 为 α -蒎烯、 β -蒎烯或 α/β -蒎烯的混合物的均聚物或共聚物。

[0084] 特别优选的添加剂 (b) 为 β -蒎烯树脂,便利地具有至少2500g/mol的平均 M_w 。

[0085] 优选地,添加剂 (b) 以0.05至10重量%,更优选0.1至3.5重量%,最优选0.1至2重量%的量使用,基于相应主动氧气清除层 (C) 的总重量计。

[0086] 在本发明的含义内的添加剂 (c) 为过渡金属催化剂,其引发和加速氧气消耗速率。催化剂可能被氧气消耗或可能不被消耗,或如果消耗,则可能通过转变回催化活性状态而仅暂时消耗。

[0087] 更优选地,过渡金属催化剂为盐,其中过渡金属选自元素周期表第一、第二或第三过渡系列。合适的金属和它们的氧化态包括,但不限于,锰II或III、铁II或III、钴II或III、镍II或III、铜I或II、铈II、III或IV和钪。金属在被引入时的氧化态不必为其活性形式的氧化态。所述金属优选为铁、镍、锰、钴或铜;更优选锰或钴;且甚至更优选钴。用于金属的合适的反离子包括,但不限于,氯离子、乙酸根、乙酰丙酮酸根、丙酸根、油酸根、硬脂酸根、棕榈酸根、2-乙基己酸根、辛酸根、新癸酸根或环烷酸根。

[0088] 所述金属盐还可以为离聚物,在该情况下,使用聚合型反离子。这样的离聚物是本领域公知的。

[0089] 甚至更优选地,所述盐、过渡金属和反离子在食品接触材料方面符合国家法规或如果为包装制品的一部分,则基本上没有氧气阻隔性组合物迁移至包装的内容物。尤其优选的盐包括油酸钴、丙酸钴、硬脂酸钴和新癸酸钴。

[0090] 优选地,过渡金属催化剂 (c) 以0.001至1重量%,更优选0.01至0.5重量%的量使用,基于相应主动氧气清除层 (C) 的总重量计。

[0091] 主动氧气清除层的厚度与多层膜的总厚度相比可以在1至50%,优选5至45%,更优选9至43%且甚至更优选7至42%范围内。

[0092] 被动氧气阻隔层 (B)

[0093] 被动阻隔剂通常包括不能以化学方式与渗透穿过聚合物材料制成的层的氧气反应,而是通过产生氧气分子从包装的较高氧气浓度的一侧渗透至较低氧气浓度的另一侧的曲折路径而减缓氧气进入的聚合物材料。

[0094] 在本发明的范围内,被动阻隔剂可以包括在超过已经提到的阈值的温度和r.h.的条件下可以改变其阻隔性能的任意材料。

[0095] 存在许多可被用作被动氧气阻隔层的氧气阻隔剂聚合物。如果如图3、4、6和7中存在多于一个被动阻隔层,则这些层可以彼此相同或不同。

[0096] 氧气阻隔剂聚合物可以选自包括但不限于以下的组:乙烯-乙醇共聚物,聚氯乙烯及其共聚物,聚乙烯醇,聚偏二氯乙烯及其共聚物,聚丙烯腈及其共聚物,聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN),聚呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF),有机硅 (SiO_x),聚酰胺如聚己内酰胺 (尼龙6),聚己二酰间苯二甲胺 (MXD6)、己二酰己二胺 (尼龙66),无定形聚酰胺,如尼龙6I、6T,以及还有上述的共聚物和共混物。

[0097] 优选的聚合物为乙烯-乙烯醇共聚物和聚酰胺,如聚己内酰胺(尼龙6),聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)、己二酰己二胺(尼龙66)。

[0098] 分类为被动氧气阻隔层的替代型材料还包括金属箔层、金属涂层或金属沉积物,金属氧化物如二氧化硅、氧化铝、纳米粘土和蛭石(vermiculate)。

[0099] 被动氧气阻隔层的厚度可以根据其它层的数量、功能和期望的性能而在宽范围内变化并且可以在1至100 μm ,优选1.5至50 μm ,更优选2至10 μm 且甚至更优选3至5 μm 范围内变化。

[0100] 被动氧气阻隔层的厚度与多层膜的总厚度相比可以在1至50%,优选2至40%,更优选3至30%且甚至更优选4至10%范围内。

[0101] 外层(A)和内层(D)

[0102] 在此将多层膜的内层定义为直接暴露至包装的内容物的层。该层通常其密封层的作用,因为其负责保证热密封性并且随后在粘附至支持制品例如托盘、另一个膜或如在小袋中粘附至多层膜本身时气密隔离包含在内部的物品。在本发明的实施方案中,内层因此可以包括单个聚合物材料或其共混物。

[0103] 术语“外层”如上文所定义。

[0104] 内层或外层二者可以在材料方面相同或不同,所述材料可以包括热塑性聚合物如聚烯烃、聚苯乙烯、聚氨酯、聚氯乙烯和离聚物。在此方面有用的聚合物材料包括乙烯和丙烯的均聚物和共聚物,例如,但不限于,低密度聚乙烯、乙烯/ α -烯烃共聚物、中密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、线型中密度聚乙烯、极低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、聚丙烯均聚物和聚丙烯共聚物。所提及的聚合物可以采用许多不同的程序和催化剂来制备并且可以为均相的或非均相的。

[0105] 内层的厚度或外层的厚度与多层膜的总厚度相比可以在1至50%,优选5至45%,更优选14至44%且甚至更优选15至42%范围内。

[0106] 层(A)、(B)、(C)和(D)的每一个还可以包含另外的常规添加剂(d)如相容剂、抗氧化剂(不同于氧气清除剂(b))、热稳定剂、着色剂、填料、酸清除剂、加工助剂、偶联剂、润滑剂、发泡剂、多元醇、成核剂、抗静电剂、光稳定剂、加工稳定剂、澄清剂、UV吸收剂、增滑剂、防雾剂、防结露剂、悬浮稳定剂、抗结块剂、蜡和这些物质的混合物。所述助剂的浓度介意在0至20重量%,优选0.001至10重量%,更优选0.1至5重量%变化,相对于相应层的总重量计。

[0107] 可以任选地将这些层与水分阻隔层、强化层和粘合层组合。典型地用于粘合层的组合物包括公知的脱水的官能聚烯烃,例如**Admer**[®]类型(Mitsui)。

[0108] 当将包装制品暴露至高于65%的r.h.时和/或当将包装制品暴露至高于30 $^{\circ}\text{C}$ 的温度时,本发明的多层包装膜提供了与不存在阻隔性质的相同多层包装膜相比至少5%,优选大于20%,更优选高于30%且甚至更优选高于50%的氧气透过率($\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{天}$)方面的改进。

[0109] 根据本发明的多层包装膜可以为包装材料,优选容器,膜或片材,特别是用于包装需要高的氧气阻隔的个人护理、化妆、医学、药学、日用、工业、食品和饮料产品。

[0110] 包装材料可以为柔性的,硬质的,半硬质的或其组合。

[0111] 硬质包装制品典型地具有在100至1000微米范围内的壁厚度。典型的柔性包装典型地具有5至250微米的厚度。

[0112] 包含本发明的多层包装膜的具体制品包括用于包装需要高的氧气阻隔的食品、饮料、化妆品、药品和个人护理产品的容器、膜和片材。饮料容器的实例为：用于果汁、运动饮料、或氧气会不利地影响饮料的风味、香味、性质（防止维生素降解）或颜色的任何其它饮料的瓶。

[0113] 本发明的制品也尤其可用于作用于热形成硬质包装的片材和用于柔性结构的膜。硬质包装包括食品托盘和盖。食品托盘应用的实例包括复式半成食品（dual ovenable food）托盘，或冷储藏食品托盘，在底部容器和在盖二者中（不论热成形的盖或膜），其中食品内容物的新鲜度可能随着氧气的进入而衰减。

[0114] 本发明的制品还可用于制造化妆品容器和药品容器或医疗器械。

[0115] 本发明的优选制品为硬质包装制品，如瓶和热成形片材和柔性膜。

[0116] 本发明更优选的制品为中空容器，其便利地通过本领域中已知的任何类型的吹塑成型方法制造。

[0117] 本发明的另一主题是用于制造多层包装膜的方法，包括提供根据层（A）、（B）和（C）和任选的（D）的聚合物，提供添加剂（b）和（c）的步骤和包括混合步骤以及成形过程。

[0118] 成形方法取决于待制造的包装制品的期望的形状。

[0119] 优选通过吹塑成型、注射成型、注-拉-吹成型、挤出吹塑成型、压缩成型、压-拉-吹成型方法制成容器。

[0120] 膜和片材优选通过流延或吹膜挤出或共挤出方法制备，这取决于需要的厚度和取决于获得特定性质需要的层的数量，最后接着进行挤出后成形方法，如热成形、拉伸或层合。在热成形方法中，将塑料片材加热至柔性成形温度，在模具中成形成特定形状，并且修整以产生最终制品。如果使用真空，则该方法通常被称为真空成形。在挤出后拉伸方法中，可以将挤出的膜例如通过拉伸而双轴取向。所有上述列出的方法均是本领域公知的。

[0121] 添加剂（b）和（c）以及任选的另外的常规添加剂（d）便利地以母料形式提供，在所述母料中，聚合物优选与待将各种添加剂引入其中的层的聚合物相同。

[0122] 可以通过常规物理混合方法制备母料。

[0123] 用于液体母料的混合设备可以为高速分散机（例如Cowles™型）、介质研磨机、三辊研磨机、次级研磨机或转子-定子型分散机。

[0124] 用于制备固体母料MB的混合设备可以为混合机、挤出机、捏合机、压机、研磨机、压延机、搅拌机、注射成型机、注-拉-吹成型机（ISBM）、挤出吹塑成型机（EBM）、压缩成型机、压-拉-吹成型机；更优选混合机、挤出机、注射成型机、注-拉-吹成型机、压缩成型机、压-拉-吹成型机；甚至更优选混合机、挤出机、注-拉-吹成型机和挤出吹塑成型机。

[0125] 挤出机可以配备有计量系统用于将所述添加剂和/或母料引入主料流聚合物中。该计量可以直接采用一种或多种纯组分或采用一种或多种母料实施。

[0126] 使用的计量设备的类型取决于被计量的纯组分或母料的形式。

[0127] 在固体组分的情况下，通常使用进料螺杆型的计量装置并且引入点可以为与主聚合物粒料的进料一起的挤出机的主进料口，或在沿着挤出机的位于未加压注射区中。对于固体母料，计量装置可以为包括另外的挤出机的系统，所述挤出机预熔融所述母料，对其加压并且借助计量泵对其进行计量，在沿着主挤出机的点处进料经计量的母料的量，有利地不用加压。

[0128] 对于液体纯组分或液体母料而言,所述计量装置可以为包括一个或多个计量泵的系统,所述计量泵在挤出机的主入口处,不需要任何压力,或在压力下位于沿着挤出机的点处,与具有主聚合物粒料的进料一起引入液体母料。

[0129] 测试方法

[0130] 除非另有指示,否则通过以下方法测定产物性质:

[0131] 根据ASTM D792测定密度的值(g/cm^3)。

[0132] 熔体流动速率(MFR)的值根据ASTM D1238测定($\text{g}/10\text{min}$,于指定温度和重量)

[0133] 氧气清除性能的测量方法

[0134] 在膜的情况下:

[0135] 将五(5)克流延膜样品切割成均匀尺寸的条带并且放置在550mL两颈Schlenk玻璃瓶内。将所述Schlenk在两个颈之一上用由不透气材料制成的装配盖密封并且用 **fit-suba-seal**[®] 隔膜密封另一入口。通过使用 **CheckMate**[®] 仪器的探针刺穿隔膜并且在内侧取出气氛的等分试样来测量氧气顶部空间。以规则的时间间隔收集数据。然后将Schlenk内侧的氧气浓度针对时间绘图。在两次测量之间, **fit-suba-seal**[®] 隔膜的顶部上的额外的粘性隔膜的存在保证了没有穿过经刺穿的孔的氧气进入。

[0136] 氧气透过率性能的测量方法

[0137] 在膜的情况下:

[0138] 所有所报告的OTR测量已根据DIN 53380-3进行测定并且它们采用可得自 Fachlaboratorium für Permeationsprüfung, Wiesbaden, 德国的为高OTR膜特别设计的仪器进行测量。

[0139] 其中放置样品的OTR池具有两个侧面。在一个侧面上为氧气,其穿过膜样品渗透至氮气载气的另一侧,所述氮气载气将所渗透的氧气运载至检测器。可以在膜的两侧上细调相对湿度。

[0140] 雾度测量:

[0141] 根据ASTM D1003,程序A(在穿过样本时由于向前散射而偏离入射光束的透射的光的%)测定在120 μm 膜上的雾度的值

[0142] $\% \text{雾度} = (T_{\text{散射}}/T_{\text{总}}) * 100$

[0143] 其中 $T = \% \text{透射率}$ 。

[0144] 如下所述制造膜,并且用雾度计haze-gard dual (BYK Gardner) 测量膜的雾度。与CIE1964 10°标准观察器(observer)一起使用D65光源。将雾度定义为CIE Y散射透射率比CIE Y总透射率的百分比。

[0145] 实施例

[0146] 全部所产生的样品为107至128 μm 五层流延膜,其具有LDPE/粘结/EVOH/粘结/LDPE结构和50 μm /6 μm /5至7 μm /6 μm /50 μm 的各自厚度。该多层体系相当于图1的三层体系,但具有两个另外的粘合层(粘结层)。

[0147] 在全部结构中,所使用的低密度聚乙烯为LDPE **Lupolene**[®] 2420 (LyondellBasell),其M.F.I.为4g/10min,190°C,2.16Kg;密度为**0.924g/cm³** (ASTM D3236-88)。所使用的乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)为**EVAl**[®] H171B,具有38mol%的乙烯含

量,其M.F.I.为1.7g/10min,190℃,2.16Kg;密度为1.17g/cm³(ISO 1183)。所使用的粘结树脂为**Admer**[®] AT1707(Mitsui),其M.F.I.为4.3g/10min,190℃,2.16Kg;密度为0.91g/cm³(ASTM D1505)。

[0148] 下述实施例中提到的重量%基于混合物、组合物或制品的总重量计;份数是重量份;

[0149] 除非另外指明,否则“ex”意指实施例;“cpex”意指对比实施例;MB意指母料;C0意指配混物。

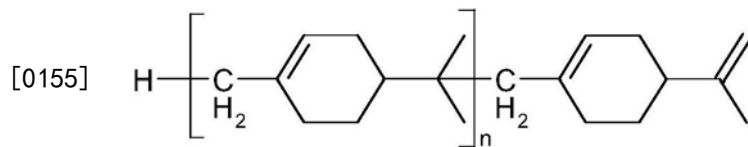
[0150] 所使用的物质

[0151] 组分A1:

[0152] 低密度聚乙烯(LDPE)粉末:LDPE **Riblene**[®],M.F.I.2g/10min 190℃2.16Kg;密度0.925g/cm³(ASTM D3236-88)。

[0153] 组分b1:

[0154] **Dercolyte**[®] S125



[0156] 组分c1:

[0157] 硬脂酸钴(9.5%钴浓度)

[0158] 组分c2:

[0159] 硬脂酸锰(8.5%锰浓度)。

[0160] 母料MB1至MB3

[0161] 将组分在**Leistritz**[®] ZSE18HP挤出机上在140℃的温度均质化在一起,以获得固体母料MB1至MB3;表1给出了细节。

[0162] 表1

母料(MB)	所使用的组分[份]			
	A1	b1	c1	c2
MB1	60	30		
MB2	97		3	
MB3	94			6

[0164] 实施例:ex1、ex2和cpex1:

[0165] 将组分A1和母料MB1、MB2和MB3以根据表2的比例混合和均质化。

[0166] 表2

ex-cpex	配混物	所使用的组分[份]			
		A1	MB1	MB2	MB3
[0167] cpex 1	CO1 (原始 LDPE)	100			
ex1	CO2	90.5	6.5	3	
ex2	CO3	90	6.5		3.5

[0168] 将所获得的配混物C01至C03在流延膜机Dr. **Collin**[®] Extruder20P上用于制造上述五层膜(对于ex1和ex2用50 μ m主动氧气清除内层,如在图1左图中)。作为操作模式的实例,将组分A1、MB1、MB2或MB3通过应用至Dr. **Collin**[®] Extruder 20P(型号20P;30mm螺杆直径1:30比例)的主料流上的一个料斗插入,同时内筒温度保持在230与240 $^{\circ}$ C之间;将挤出多层膜的剩余层必要的EVOH、粘结树脂和LDPE添加至应用至Dr. **Collin**[®] Extruder 20P(型号20P;30mm螺杆直径1:30比例)的主料流的单独的料斗中;然后将获得的共挤出的流延膜从装置卷起并且储存用于必要的测试。

[0169] 雾度测量:

[0170] 总雾度是测量PO制品的澄清度的优选方法,其可以确定它们用于需要高水平的透明度的包装应用的适合性。对由配混物C01至C03获得的上文制备的PO膜测量雾度。表3给出了细节。

[0171] 本发明的组合物C02和C03清楚地显示了非常类似于如C01中的原始LDPE的澄清度水平。

[0172] 表3

[0173]

配混物	雾度(%)
C01	1.5
C02	1.9
C03	1.8

[0174] 氧气阻隔性能:

[0175] 通过按照上文描述的方法测量对应于上文制备的膜的氧气阻隔性能。

[0176] 表4显示了在氮气载气(现在开始为载气)中对于分别暴露至50%和100%r.h.一些上文制备的多层膜测量的OTR(以 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{大气压}$ 计),其中主动氧气清除剂层为具有组合物C01和C03的50 μ m厚度的LDPE内层。

[0177] 可以清楚地看出,对于每个EVOH厚度,清除剂都能够补偿由于高r.h.的EVOH性能损失,使OTR的值在暴露至低r.h.时保持等于没有清除剂的膜。

[0178] 表4

[0179]

EVOH 层	OTR [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{大气压}$] 于 50% r.h. (N_2 载气)		OTR [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{大气压}$] 于 100% r.h. (N_2 载气)	
	中性(CO1)	清除剂(CO3)	中性(CO1)	清除剂(CO3)
6 μm	6.1	2.44	16.5	6.9
7 μm	4.7	1.75	14.6	4.9

[0180] 表5显示了分别在23°C、50°C和90°C以及50% r.h. 暴露的上述制备的多层膜的所测量的OTR (以 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 计), 其中主动氧气清除剂层为具有组合物CO1和CO3的50 μm 厚度的LDPE内层。

[0181] 表5

EVOH 层	OTR, 于 23°C		OTR, 于 50°C		OTR, 于 90°C	
	中性 (CO1)	清除剂 (CO3)	中性 (CO1)	清除剂 (CO3)	中性 (CO1)	清除剂 (CO3)
5 μm	4.4	2.3	27.5	15.6	397	263

[0183] 在表6中, 相对于从密封含有氧气的Schlenk (内部留下空气气氛 (20.9%氧气)) 那一刻的时间流逝 (以天测量) 报告了氧气气氛被含有组合物CO2和CO3的多层膜的消耗。以 $\text{O}_2\%$ 报告Schlenk内侧的氧气浓度的测量。根据下式将在相同时期内的每天的氧气清除能力报告为 $\text{mL O}_2/\text{g}$ 清除剂:

[0184] $\text{mL O}_2/\text{g}$ 清除剂 = $(\% \text{O}_2\text{起始} - \% \text{O}_2\text{最终}) * 0.01 * V_{\text{烧瓶, 自由}} / (\text{g 主动O}_2\text{清除剂})$

[0185] 对于每个组合物, 当满足以下条件之一时中断测量: 期望的贮藏期限 (84天) 的感兴趣的时间段结束, 或氧气含量接近0% (接近测量系统的精确度下限)。

[0186] 表6

[0187]

时间[天]	配混物			
	CO ₂		CO ₃	
	% O ₂	mL O ₂ /g 清除剂	% O ₂	mL O ₂ /g 清除剂
0	20.9	0	20.9	0
2	20.3	17.5	15.8	265.5
7	19.5	68.2	14.9	312.8
14	19.1	86.4	13.8	370.7
21	18.8	100.1	12.9	418.0
28	18.3	122.8	12.5	439.1
35	18.0	136.5	12.8	423.3
42	17.6	154.7	13.8	370.7
49	17.5	159.2	12.6	433.8
56	17.2	172.9	13.0	415.4
63	16.8	191.1	11.7	481.1
70	16.8	191.1	11.4	498.2
77	16.8	191.1	11.4	498.2
84	16.8	191.1	11.4	498.2

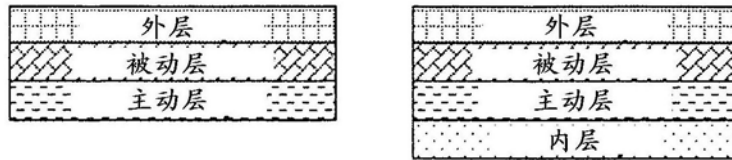


图1

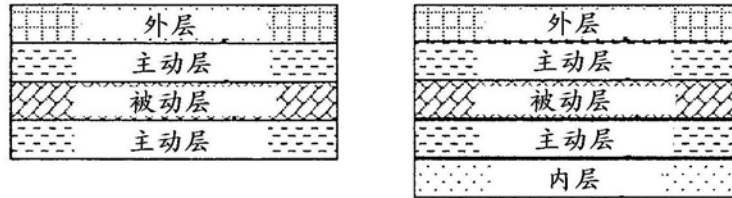


图2

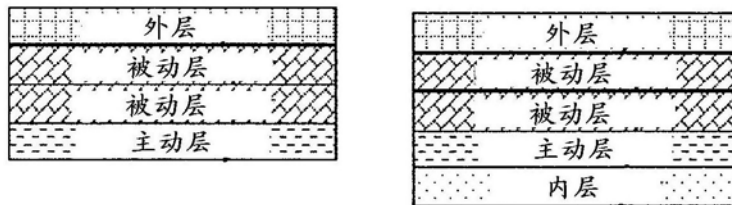


图3

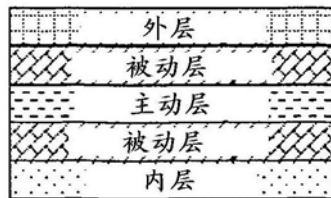


图4



图5

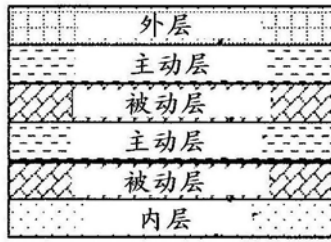


图6



图7



图8