



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101351597 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200680049745. 0

(22) 申请日 2006. 11. 20

(30) 优先权数据

60/755, 659 2005. 12. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/045179 2006. 11. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02007/078454 EN 2007. 07. 12

(73) 专利权人 OMYA 发展股份公司

地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 M·D·鲁塞尔 J·E·卡拉 A·R·盖

L·G·肖

(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 宁家成

(51) Int. Cl.

D21H 27/10 (2006. 01)

D21H 19/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2005/0101206 A1, 2005. 05. 12, 说明书第 0005 段, 第 0008 段, 0083 段, 0085 段, 0089 段和 0090 段.

US 2005/0101206 A1, 2005. 05. 12, 说明书第 0005 段, 第 0008 段, 0083 段, 0085 段, 0089 段和 0090 段.

US 6391411 B1, 2002. 05. 21, 参见说明书第 2 栏第 42-55 行和第 9 栏第 51-57 行.

US 2004/0224175 A1, 2004. 11. 11, 说明书第 0025, 0036 和 0044 段.

审查员 柯少剑

权利要求书7页 说明书13页

(54) 发明名称

碳酸钙阻隔膜及其用途

(57) 摘要

本发明提供了具有降低的湿气渗透速率的、包含碳酸钙的聚烯烃薄膜, 制造所述薄膜的方法, 和包含所述薄膜的包装材料。

1. 一种湿气阻隔薄膜,其包含:

a) 聚烯烃基础树脂;和

b) 与 CaCO_3 混合的聚烯烃载体树脂,

其中所述 CaCO_3 和所述载体树脂以 15/85 至 80/20 的重量比存在,其中所述 CaCO_3 以 20-35% 重量的总浓度存在于所述薄膜中,并且其中与不存在 CaCO_3 的薄膜的湿气渗透速率相比,所述湿气渗透速率降低了 10-30%。

2. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述基础树脂和所述载体树脂是不同的树脂。

3. 权利要求 2 所述的薄膜,其中所述基础树脂和所述载体树脂在分子量、密度、熔体指数和 / 或多分散指数方面不同。

4. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述载体树脂具有 4-10dg/min 的熔体指数。

5. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述载体树脂具有 0.958-0.963g/cm³ 的密度。

6. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述基础树脂具有 0.05-2.0dg/min 的熔体指数。

7. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述基础树脂具有 0.958-0.963g/cm³ 的密度。

8. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述载体树脂具有 6.5-8.0dg/min 的熔体指数。

9. 权利要求 8 所述的薄膜,其中所述载体树脂具有 6.5dg/min 的熔体指数。

10. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述载体树脂具有 0.962g/cm³ 的密度。

11. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述基础树脂具有 1dg/min 的熔体指数。

12. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述基础树脂具有 0.962g/cm³ 的密度。

13. 权利要求 1 所述的薄膜,其中 CaCO_3 在所述薄膜中的浓度是 20-30 重量%。

14. 权利要求 13 所述的薄膜,其中 CaCO_3 在所述薄膜中的浓度是 25 重量%。

15. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 和所述载体树脂以 40/60 至 80/20 的重量比存在。

16. 权利要求 15 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 和所述载体树脂以 40/60 至 $\leq 60/40$ 的重量比存在。

17. 权利要求 16 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 和所述载体树脂以 45/55 至 55/45 的重量比存在。

18. 权利要求 17 所述的薄膜,其中 CaCO_3 / 载体树脂重量比是 50/50。

19. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述载体树脂是聚乙烯、聚丙烯或聚异戊二烯。

20. 权利要求 19 所述的薄膜,其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

21. 权利要求 20 所述的薄膜,其中所述高密度聚乙烯是中等分子量的高密度聚乙烯。

22. 权利要求 21 所述的薄膜,其中所述中等分子量的高密度聚乙烯具有 0.85 至 1.5dg/min 的熔体指数。

23. 权利要求 1 所述的薄膜,其中所述基础树脂是聚乙烯、聚丙烯或聚异戊二烯。

24. 权利要求 23 所述的薄膜,其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

25. 权利要求 24 所述的薄膜,其中所述高密度聚乙烯是中等分子量的高密度聚乙烯。

26. 权利要求 25 所述的薄膜,其中所述中等分子量的高密度聚乙烯具有 0.85 至 1.5dg/min 的熔体指数。

27. 一种多层薄膜,其包含权利要求 1 所述的薄膜。

28. 权利要求 27 所述的多层薄膜,其包括内层、芯层和外层,所述内层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物和乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种,所述芯层包含聚烯烃和碳酸钙,所述外层包含聚烯烃和碳酸钙。

29. 权利要求 28 所述的多层薄膜,其中所述内层中乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物或乙烯-丙烯酸共聚物的浓度是 15-20 重量%。

30. 权利要求 28 所述的多层薄膜,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

31. 权利要求 28 所述的多层薄膜,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有 1.5dg/min 的熔体指数。

32. 权利要求 28 所述的多层薄膜,其具有如下层重量分布:25-35%外层,50-60%芯层,和 10-20%内层。

33. 权利要求 32 所述的多层薄膜,其具有如下层重量分布:30%外层,55%芯层,和 15%内层。

34. 一种多层阻隔薄膜,其中所述多层薄膜的至少第一层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物和乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种,和所述多层薄膜的至少第二层包含聚烯烃和碳酸钙,其中 CaCO_3 以 20 重量%-35 重量%的总浓度存在于所述多层薄膜中,并且其中所述包含聚烯烃和碳酸钙的薄膜层包含聚烯烃载体树脂,所述 CaCO_3 和所述聚烯烃载体树脂以 15/85 至 80/20 的重量比存在,其中与不存在 CaCO_3 的薄膜的湿气渗透速率相比,所述湿气渗透速率降低了 10-30%。

35. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其中 CaCO_3 在所述多层薄膜中的浓度是 20 重量%-30 重量%。

36. 权利要求 35 所述的多层薄膜,其中 CaCO_3 在所述多层薄膜中的浓度是 25 重量%。

37. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其包括内层、芯层和外层,所述内层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物和乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种,所述芯层包含聚烯烃和碳酸钙,和所述外层包含聚烯烃和碳酸钙。

38. 权利要求 37 所述的多层薄膜,其中内层中乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物或乙烯-丙烯酸共聚物的浓度是 15-20 重量%。

39. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

40. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有 1.5dg/min 的熔体指数。

41. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其具有如下层重量分布:25-35%外层,50-60%芯层,和 10-20%内层。

42. 权利要求 41 所述的多层薄膜,其具有如下层重量分布:30%外层,55%芯层,和 15%内层。

43. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其中所述 CaCO_3 和所述载体树脂以 40/60 至 80/20 的重量比存在。

44. 权利要求 43 所述的多层薄膜,其中所述 CaCO_3 /聚烯烃载体树脂重量比为 40/60 至

≤ 60/40。

45. 权利要求 44 所述的多层薄膜,其中所述 CaCO_3 /聚烯烃载体树脂重量比为 45/55 至 55/45。

46. 权利要求 45 所述的多层薄膜,其中所述 CaCO_3 /聚烯烃载体树脂重量比为 50/50。

47. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其中所述聚烯烃载体树脂具有 4-10dg/min 的熔体指数。

48. 权利要求 47 所述的多层薄膜,其中所述载体树脂具有 6.5-8.0dg/min 的熔体指数。

49. 权利要求 48 所述的多层薄膜,其中所述载体树脂具有 6.5dg/min 的熔体指数。

50. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其中所述载体树脂具有 0.958-0.963g/cm³ 的密度。

51. 权利要求 50 所述的多层薄膜,其中所述载体树脂具有 0.962g/cm³ 的密度。

52. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其中所述载体树脂是聚乙烯、聚丙烯或聚异戊二烯。

53. 权利要求 52 所述的多层薄膜,其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

54. 权利要求 53 所述的多层薄膜,其中所述高密度聚乙烯是中等分子量的高密度聚乙烯。

55. 权利要求 54 所述的多层薄膜,其中所述中等分子量的高密度聚乙烯具有 0.85 至 1.5dg/min 的熔体指数。

56. 权利要求 34 所述的多层薄膜,其包含基础树脂,其中所述基础树脂是聚乙烯、聚丙烯或聚异戊二烯。

57. 权利要求 56 所述的多层薄膜,其中所述聚乙烯是高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯或线性低密度聚乙烯。

58. 权利要求 57 所述的薄膜,其中所述高密度聚乙烯是中等分子量的高密度聚乙烯。

59. 权利要求 58 所述的薄膜,其中所述中等分子量的高密度聚乙烯具有 0.85 至 1.5dg/min 的熔体指数。

60. 权利要求 56 所述的多层薄膜,其中所述基础树脂具有 0.05-2.0dg/min 的熔体指数。

61. 权利要求 60 所述的多层薄膜,其中所述基础树脂具有 1dg/min 的熔体指数。

62. 权利要求 56 所述的多层薄膜,其中所述基础树脂具有 0.958-0.963g/cm³ 的密度。

63. 权利要求 62 所述的多层薄膜,其中所述基础树脂具有 0.962g/cm³ 的密度。

64. 权利要求 1 的薄膜,其包含:

a) 高密度聚乙烯基础树脂,其中该高密度聚乙烯基础树脂具有 0.05-2.0dg/min 的熔体指数和 0.958-0.963g/cm³ 的密度;

b) 用于碳酸钙的高密度聚乙烯载体树脂,其中该高密度聚乙烯载体树脂具有 4-10dg/min 的熔体指数和 0.958-0.963g/cm³ 的密度;和

c) CaCO_3 ,其中该 CaCO_3 具有 0.7-2.5 μm 的中值粒径,4-15 μm 的顶切 d₉₈,3.3-10.0m²/g 的表面积,和 20-35 重量%的薄膜中总浓度,其中该 CaCO_3 已经用表面处理剂以 0.3-2.3 重量%的处理水平进行处理,和其中所述 CaCO_3 和所述高密度聚乙烯载体树脂以 15/85 至 80/20 的重量比存在。

65. 权利要求 64 所述的薄膜,其中在将 CaCO_3 结合入所述薄膜之前,所述 CaCO_3 已经被

湿法研磨和 / 或干法研磨。

66. 权利要求 65 所述的薄膜, 其中所述 CaCO_3 已经被在有或没有研磨剂的情况下湿法研磨。

67. 权利要求 65 所述的薄膜, 其中所述 CaCO_3 已经被在研磨剂存在下湿法研磨, 所述研磨剂包含聚丙烯酸的盐和 / 或丙烯酸共聚物的盐。

68. 权利要求 65 或 66 所述的薄膜, 其中所述碳酸钙在研磨之后被干燥。

69. 权利要求 65 所述的薄膜, 其中在研磨所述 CaCO_3 之前和 / 或期间和 / 或之后, 所述 CaCO_3 已经用表面处理剂处理。

70. 权利要求 65 所述的薄膜, 其中所述 CaCO_3 已经用表面处理剂以 1.5-3mg 表面处理剂 / 平方米 CaCO_3 的处理水平处理。

71. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中所述高密度聚乙烯基础树脂是中等分子量高密度聚乙烯基础树脂。

72. 权利要求 71 所述的薄膜, 其中所述中等分子量的高密度聚乙烯具有 0.85 至 1.5dg/min 的熔体指数。

73. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中所述高密度聚乙烯载体树脂是中等分子量高密度聚乙烯载体树脂。

74. 权利要求 73 所述的薄膜, 其中所述中等分子量的高密度聚乙烯具有 0.85 至 1.5dg/min 的熔体指数。

75. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中所述高密度聚乙烯基础树脂具有 1.0dg/min 的熔体指数。

76. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中所述高密度聚乙烯载体树脂具有 6.5-8.0dg/min 的熔体指数。

77. 权利要求 76 所述的薄膜, 其中所述高密度聚乙烯载体树脂具有 6.5dg/min 的熔体指数。

78. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中所述高密度聚乙烯基础树脂具有 $0.962\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

79. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中所述高密度聚乙烯载体树脂具有 $0.962\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

80. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中碳酸钙在所述薄膜中的浓度是 20 重量% -30 重量%。

81. 权利要求 80 所述的薄膜, 其中碳酸钙在所述薄膜中的浓度是 25 重量%。

82. 权利要求 64 所述的薄膜, 其中所述 CaCO_3 和所述高密度聚乙烯载体树脂以 40/60 至 80/20 的重量比存在。

83. 权利要求 82 所述的薄膜, 其中所述 CaCO_3 和所述高密度聚乙烯载体树脂以 40/60 至 $\leq 60/40$ 的重量比存在。

84. 权利要求 83 所述的薄膜, 其中所述 CaCO_3 和所述高密度聚乙烯载体树脂以 45/55 至 55/45 的重量比存在。

85. 权利要求 84 所述的薄膜, 其中所述 CaCO_3 和所述高密度聚乙烯载体树脂以 50/50 的重量比存在。

86. 权利要求 1 的薄膜,其中所述基础树脂和所述载体树脂相同,所述薄膜包含:
- a) 具有 $0.958-0.963\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的高密度聚乙烯,和
 - b) 碳酸钙,其具有 $0.7-2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的中值粒径, $4-15\text{ }\mu\text{m}$ 的顶切 d98, $3.3-10.0\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,和 20-35 重量%的薄膜中总浓度。
87. 权利要求 86 所述的薄膜,其中所述高密度聚乙烯是中等分子量的高密度聚乙烯。
88. 权利要求 86 所述的薄膜,其中所述高密度聚乙烯具有 $0.962\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。
89. 权利要求 86 所述的薄膜,其中 CaCO_3 在所述薄膜中的浓度是 20-30 重量%。
90. 权利要求 89 所述的薄膜,其中 CaCO_3 在所述薄膜中的浓度是 25 重量%。
91. 权利要求 1,34,64 或 86 中任何一项所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $0.7-2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的中值粒径。
92. 权利要求 91 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $1.4-2.0\text{ }\mu\text{m}$ 的中值粒径。
93. 权利要求 92 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 的中值粒径。
94. 权利要求 1,34,64 或 86 中任何一项所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $4-15\text{ }\mu\text{m}$ 的顶切 d98。
95. 权利要求 94 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $8-10\text{ }\mu\text{m}$ 的顶切 d98。
96. 权利要求 95 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的顶切 d98。
97. 权利要求 1,34,64 或 86 中任何一项所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $3.3-10.0\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
98. 权利要求 97 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $3.3-5.5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
99. 权利要求 98 所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 具有 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
100. 权利要求 1,34,64 或 86 中任何一项所述的薄膜,其中所述 CaCO_3 已经用表面处理剂以 0.3-2.3 重量%的处理水平处理。
101. 权利要求 100 所述的薄膜,其中所述处理水平是 0.8-1.1 重量%。
102. 权利要求 101 所述的薄膜,其中所述处理水平是 1.1 重量%。
103. 权利要求 1,34,64 或 86 中任何一项所述的薄膜,其中所述表面处理剂是一种或多种具有 8 至 24 个碳原子的脂肪酸。
104. 权利要求 103 所述的薄膜,其中所述表面处理剂是花生酸、二十二酸、癸酸、蜡酸、异硬脂酸、月桂酸、肉豆蔻酸、褐煤酸、棕榈酸和硬脂酸中的一种或多种。
105. 权利要求 103 所述的薄膜,其中所述表面处理剂包含硬脂酸。
106. 一种多层薄膜,其包含权利要求 64 或 86 所述的薄膜。
107. 权利要求 106 所述的薄膜,其包括内层、芯层和外层,所述内层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物和乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种,所述芯层包含高密度聚乙烯和碳酸钙,和所述外层包含高密度聚乙烯和碳酸钙。
108. 权利要求 107 所述的多层薄膜,其中所述内层中乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物或乙烯-丙烯酸共聚物的浓度是 15-20 重量%。
109. 权利要求 107 所述的多层薄膜,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。
110. 权利要求 107 所述的多层薄膜,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有 $1.5\text{dg}/\text{min}$ 的熔体指数。

111. 权利要求 107 所述的多层薄膜,其具有如下层重量分布:25-35%外层,50-60%芯层,和 10-20%内层。

112. 权利要求 111 所述的多层薄膜,其具有如下层重量分布:30%外层,55%芯层,和 15%内层。

113. 一种制造湿气阻隔薄膜的方法,所述方法包括以下步骤:(i) 将 (a) 聚烯烃基础树脂和 (b) 与 CaCO_3 混合的聚烯烃载体树脂共混,其中所述 CaCO_3 和所述载体树脂以 15/85 至 $\leq 60/40$ 的重量比存在;和 (ii) 由所述共混物制备湿气阻隔薄膜,其中所述 CaCO_3 以 20-35%重量的总浓度存在于所述薄膜中,并且其中与不存在 CaCO_3 的薄膜的湿气渗透速率相比,所述湿气渗透速率降低了 10-30%。

114. 权利要求 113 所述的方法,其中所述聚烯烃基础树脂是高密度聚乙烯。

115. 权利要求 113 所述的方法,其中所述基础树脂具有 0.05-2.0dg/min 的熔体指数。

116. 权利要求 115 所述的方法,其中所述基础树脂具有 1dg/min 的熔体指数。

117. 权利要求 114 所述的方法,其中所述高密度聚乙烯是中等分子量的高密度聚乙烯。

118. 权利要求 117 所述的方法,其中所述中等分子量的高密度聚乙烯具有 0.85 至 1.5dg/min 的熔体指数。

119. 权利要求 113 所述的方法,其中所述基础树脂具有 0.958-0.963g/cm³ 的密度。

120. 权利要求 119 所述的方法,其中所述基础树脂具有 0.962g/cm³ 的密度。

121. 权利要求 113 所述的方法,其进一步包括共挤出包含聚烯烃和碳酸钙的薄膜层和包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物和乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种的薄膜层。

122. 权利要求 121 所述的方法,其包括共挤出内薄膜层、芯薄膜层和外薄膜层,所述内薄膜层包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物和乙烯-丙烯酸共聚物中的一种或多种,所述芯薄膜层包含聚烯烃和碳酸钙,和所述外薄膜层包含聚烯烃和碳酸钙。

123. 权利要求 121 所述的方法,其中乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙酸乙酯共聚物或乙烯-丙烯酸共聚物在包含它们的薄膜层中的浓度是 15-20 重量%。

124. 权利要求 121 所述的方法,其中所述乙烯-乙酸乙烯酯共聚物具有 0.95g/cm³ 的密度。

125. 权利要求 121 所述的方法,其中所述乙烯-乙酸乙酯共聚物具有 1.5dg/min 的熔体指数。

126. 权利要求 121 所述的方法,其中所述薄膜具有如下层重量分布:25-35%外层,50-60%芯层,和 10-20%内层。

127. 权利要求 126 所述的方法,其中所述薄膜具有如下层重量分布:30%外层,55%芯层,和 15%内层。

128. 权利要求 121 所述的方法,其中 CaCO_3 以 20 重量%-30 重量%的总浓度存在于所述薄膜中。

129. 权利要求 121 所述的方法,其中 CaCO_3 在所述薄膜中的浓度是 25 重量%。

130. 通过权利要求 113 所述的方法制造的薄膜。

131. 权利要求 1, 34, 64, 86 和 130 所述的薄膜,其中与不存在 CaCO_3 的薄膜的湿气渗透

速率相比,所述湿气渗透速率降低了 20-30%。

132. 权利要求 131 所述的薄膜,其中与不存在 CaCO_3 的薄膜的湿气渗透速率相比,所述湿气渗透速率降低了 25-30%。

133. 权利要求 1, 34, 64, 86 和 130 中任何一项所述的薄膜,其中在 37.5°C 和 100% 相对湿度下,所述湿气渗透速率是 0.213-0.230g 水蒸气 - 密耳 / 100in² 薄膜 / 天。

134. 权利要求 133 所述的薄膜,其中在 37.5°C 和 100% 相对湿度下,所述湿气渗透速率是 0.213g 水蒸气 - 密耳 / 100in² 薄膜 / 天。

135. 一种包装薄膜,其包含权利要求 1, 34, 64, 86 和 130 中任何一项所述的薄膜。

136. 权利要求 135 所述的包装薄膜,其中所述薄膜是用于湿气敏感材料的包装薄膜。

137. 权利要求 135 所述的包装薄膜,其中所述薄膜是食品包装薄膜、动物饲料包装薄膜或药物包装薄膜。

138. 权利要求 137 所述的薄膜,其中所述食品是干燥食品。

139. 权利要求 138 所述的薄膜,其中所述干燥食品是谷物或饼干。

碳酸钙阻隔膜及其用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2005 年 12 月 29 日提交的美国临时专利申请 No. 60/755,659 的权益,该临时专利申请的内容通过引用结合在此。

发明领域

[0003] 本发明涉及一种包含聚烯烃和碳酸钙的薄膜结构,其具有降低的湿气渗透速率和适合于包装湿气敏感的材料如干燥食品、动物饲料和药品。

[0004] 发明背景

[0005] 在整个本申请中,引用的各种出版物都用括号括起来。对这些参考文献的完整引用可以在说明书的尾部、权利要求书之前找到。为了更加完整地描述本发明所属的技术领域,这些出版物公开的内容通过引用全部结合在本申请中。

[0006] 为了包装干燥食品及其它湿气敏感的材料,理想的是拥有防止湿气进入和因而保持其内容物免于潮湿的阻隔包装。该包装应允许将食物容纳在纸板箱中,以便货架陈列和容易处理。

[0007] 目的是增加而不是减少通过薄膜的湿气渗透性的聚合物薄膜已经被开发(例如,PCT 国际公开号 W002/10275A2,03/020513A1 和 W003/031134A1)。相反,使用层合的、适于用作饮料容器的纸板基材,已经实现了降低的水蒸气渗透速率(WVTR)(美国专利申请出版物 2004/0105942 号)。降低的 WVTR 还已经通过高密度聚乙烯(HDPE)薄膜的取向而得到(美国专利号 4,183,893,4,870,122,6,391,411)。

[0008] 尽管有在包装薄膜中提供湿气阻隔层的不同技术,但是仍然需要用于包装干燥食品及其它湿气敏感材料的改进的阻隔膜,其中该薄膜既防潮又经济。

[0009] 发明简述

[0010] 通过使用碳酸钙(CaCO_3)来提供改进的聚烯烃阻隔膜,本发明满足了该需要。该阻隔膜提供了好的湿气阻隔、热封和操作性能。该阻隔层结构由单层或多层薄膜结构的、含碳酸钙的聚烯烃薄膜组成。在具有多个含有 CaCO_3 的薄膜阻隔层的结构中, CaCO_3 在所述多个阻隔层的每一个中提供了通过各阻隔层的降低的湿气渗透速率。所述薄膜在食品包装、动物饲料包装、药物包装和其它湿气敏感材料的包装方面尤其有用。

[0011] 发明另外的目的将可以从以下描述中清楚了解。

[0012] 发明详述

[0013] 本发明涉及包含聚烯烃和碳酸钙的薄膜,其中所述薄膜具有降低的湿气渗透速率(MVTR)。

[0014] 聚烯烃是由烯烃单体制造的聚合物家族。例子包括聚乙烯(PE)、聚丙烯和聚异戊二烯。PE 可以是高密度 PE(HDPE,密度 $\geq 0.95\text{g/cm}^3$),中密度 PE(MDPE,密度为 0.934 至小于 0.95g/cm^3)和低密度 PE(LDPE,密度 $< 0.934\text{g/cm}^3$)。LDPE 可以是线性 LDPE(LLDPE)。HDPE 是优选的聚烯烃。中等分子量的 HDPE(MMW-HDPE)是优选的 HDPE。

[0015] 这里使用的中等分子量(MMW)聚合物具有下列分子量分布:6,000 至 13,000 的数

均分子量 (M_n), 50,000 至 120,000 的重均分子量 (M_w), 和 175,000 至 500,000 的 Z 均分子量 (M_z)。优选地, 数均分子量 (M_n) 是 8,000 至 11,000。优选地, 重均分子量 (M_w) 是 70,000 至 100,000。优选地, Z 均分子量 (M_z) 是 250,000 至 400,000。

[0016] 优选的薄膜包含 a) 聚烯烃基础树脂和 b) 与碳酸钙 (CaCO_3) 混合的聚烯烃载体树脂, 其中 CaCO_3 和载体树脂以 15/85 至 80/20 的重量比存在。优选地, 基础树脂和载体树脂是不同的树脂。基础树脂和载体树脂例如可以在分子量、密度、熔体指数和 / 或多分散指数方面不同。多分散指数是重均分子量 (M_w) 除以数均分子量 (M_n) 的商。载体树脂可以具有例如 6.82 的 M_w/M_n 比, 和基础树脂可以具有例如 9.35 的 M_w/M_n 比。载体树脂和基础树脂可以在 Z 均分子量 (M_z) 方面不同, 其中例如载体树脂具有 203,000 的 M_z 和基础树脂具有 332,000 的 M_z 。

[0017] 另一种优选的薄膜包含聚烯烃和碳酸钙 (CaCO_3), 其中该薄膜包含 :a) 熔体指数为 0.05–2.0 dg/min 和密度为 0.958–0.963 g/cm³ 的聚烯烃基础树脂 ;b) 用于 CaCO_3 的聚烯烃载体树脂, 其中该载体树脂具有 4–10 dg/min 的熔体指数和 0.958–0.963 g/cm³ 的密度 ;和 c) CaCO_3 , 其中 CaCO_3 以 5 重量%–35 重量%的总浓度存在于所述薄膜中。

[0018] 另一优选的薄膜包含 :a) 高密度聚乙烯 (HDPE) 基础树脂, 其中该 HDPE 基础树脂具有 0.05–2.0 dg/min 的熔体指数和 0.958–0.963 g/cm³ 的密度 ;b) 用于碳酸钙 (CaCO_3) 的 HDPE 载体树脂, 其中该 HDPE 载体树脂具有 4–10 dg/min 的熔体指数和 0.958–0.963 g/cm³ 的密度 ;和 c) CaCO_3 , 其中该 CaCO_3 具有 0.7–2.5 μm 的中值粒径, 4–15 μm 的顶切 d98 (top cut d98), 3.3–10.0 m²/g 的表面积, 和 5–35 重量%的薄膜中总浓度, 其中该 CaCO_3 已经用表面处理剂以 0.3–2.3 重量%的处理水平进行处理, 和其中该 CaCO_3 和 HDPE 载体树脂以 15/85 至 80/20 的重量比存在。优选地, 该 CaCO_3 已经用表面处理剂以 1.5–3 mg 表面处理剂 / 平方米 CaCO_3 的处理水平进行处理。优选地, 在将 CaCO_3 结合在所述薄膜中之前, 所述 CaCO_3 已经被湿法研磨和 / 或干法研磨。湿法研磨可以在不存在研磨剂的情况下进行, 或者可以在包含例如聚丙烯酸的盐和 / 或丙烯酸共聚物的盐的研磨剂存在下进行。优选地, 该碳酸钙在研磨后被干燥。在研磨 CaCO_3 之前和 / 或期间和 / 或之后, 可以用表面处理剂处理 CaCO_3 。

[0019] 另一优选的薄膜包含 :a) 具有 0.958–0.963 g/cm³ 的密度的高密度聚乙烯 (HDPE), 和 b) 碳酸钙 (CaCO_3), 其具有 0.7–2.5 μm 的中值粒径, 4–15 μm 的顶切 d98, 3.3–10.0 m²/g 的表面积, 和 5–35 重量%的薄膜中总浓度。

[0020] CaCO_3 和载体树脂可以以 15/85 至 80/20, 例如 40/60 至 80/20 的重量比存在于所述薄膜中。 CaCO_3 / 载体树脂比的优选范围是 15/85 至小于或等于 ($\leq$) 60/40 (重量比), 例如 40/60 至 $\leq$ 60/40 (重量比) 和 45/55 至 55/45 (重量比)。在最优选的薄膜中, CaCO_3 和载体树脂以 50/50 的重量比存在。

[0021] CaCO_3 可以以例如 5 重量%–35 重量%, 优选 20 重量%–30 重量%, 和更优选 25 重量%的总浓度存在于所述薄膜中。这些浓度既适用于单层薄膜, 也适用于多层薄膜, 其中一些层可以不含有任何 CaCO_3 或其中不同的层可以含有不同量的 CaCO_3 。

[0022] 本发明的基础树脂可以具有例如 0.05–2.0 dg/min, 优选 1 dg/min 的熔体指数。该基础树脂可以具有 0.958–0.963 g/cm³, 优选 0.962 g/cm³ 的密度。优选地, 该基础树脂是密度聚乙烯 (HDPE)。优选地, 所述 HDPE 是中等分子量的高密度聚乙烯 (MMW-HDPE)。基础树脂如 MMW-HDPE 树脂可以经由齐格勒–纳塔催化剂化学生产, 并且通常落在熔体指数为 0.85

至 1.5dg/min 和密度为 0.9580g/cm³ 和更高直至没有共聚单体所生产的聚乙烯的最高限的范围内。一种优选的基础树脂是具有树脂 A 的性能（参见下面表 1）的树脂。在传统的应用中，薄膜可以通过挤出纯净形式（没有任何其他添加剂或母料）的这种材料或类似材料而制造。在这里使用时，这种材料被称为“基础树脂”。

[0023] CaCO₃ 的载体树脂可以具有 4-10dg/min，优选 6.5-8.0dg/min，最优选 6.5dg/min 的熔体指数。该载体树脂可以具有例如 0.958-0.963g/cm³，优选 0.962g/cm³ 的密度。优选地，该载体树脂是高密度聚乙烯（HDPE）。优选地，所述 HDPE 是中等分子量的高密度聚乙烯（MMW-HDPE）。

[0024] 在所述薄膜中的 CaCO₃ 可以具有 0.7-2.5 μm，优选 1.4-2.0 μm，更优选 1.4 μm 的中值粒径。所述 CaCO₃ 可以具有 4-15 μm，优选 8-10 μm，更优选 8 μm 的顶切 d98。顶切 d98 是指第 98 个质量百分点中的碳酸钙颗粒的平均直径。所述 CaCO₃ 可以具有 3.3-10.0m²/g，优选 3.3-5.5m²/g，更优选 5.5m²/g 的表面积。

[0025] 所述碳酸钙可以是天然的重质碳酸钙如磨碎的大理石、石灰石或白垩，和 / 或沉淀法碳酸钙（例如文石、waterite 或方解石）。优选地，碳酸钙是天然的重质碳酸钙。碳酸钙可以被干法研磨和 / 或湿法研磨。湿法研磨是指在液体介质中研磨碳酸钙。湿法研磨可以在没有研磨剂或有研磨剂的情况下进行。一种或多种研磨剂可以被包括，例如聚丙烯酸钠，聚丙烯酸的盐，和 / 或丙烯酸共聚物的盐。例如，碳酸钙可以衍生自大理石，其在使用分散助剂以在工艺过程中保持粒子悬浮的高固含量的水性介质中细研磨。该材料然后被脱水、干燥、处理和解附聚，以再次精细地分割各个颗粒。干燥可以使用任何合适的干燥设备进行，并且例如可以包括使用诸如烘箱和喷雾干燥器（例如 Niro 和 / 或 Nara 销售的喷雾干燥器）之类的设备的热干燥和 / 或在减压下的干燥，和 / 或在真空室内的干燥。干燥可以是间歇的和 / 或连续的。

[0026] 表面处理剂可以添加到 CaCO₃ 中，以促进 CaCO₃ 在树脂内的分散。表面处理剂可以是例如一种或多种具有 8 至 24 个碳原子的脂肪酸。这些表面处理剂包括例如花生酸，二十二酸，癸酸，蜡酸，异硬脂酸，月桂酸，肉豆蔻酸，褐煤酸，棕榈酸和硬脂酸中的一种或多种。优选的处理剂包括硬脂酸和硬脂酸与棕榈酸的混合物。所述脂肪酸可以来自植物来源。所述脂肪酸可以是清洁可食的。CaCO₃ 可以用表面处理剂以 0.3-2.3 重量%处理剂和 97.7-99.7 重量% CaCO₃ 的处理水平进行处理。优选地，处理水平是 0.8-1.1 重量%处理剂（89.9 重量% -99.2 重量% CaCO₃），和更优选是 1.1 重量%处理剂（89.9 重量% CaCO₃）。优选地，处理水平是 1.5-3.0mg 表面处理剂 / 平方米的 CaCO₃，更优选是 2-2.4mg 表面处理剂 / 平方米 CaCO₃。对于重质碳酸钙，在研磨 CaCO₃ 之前和 / 或期间和 / 或之后，可以用表面处理剂处理 CaCO₃。

[0027] 湿气阻隔包装薄膜的结构可以是单层的或者多层的。本发明也涉及包含本文所公开的任何聚烯烃和碳酸钙薄膜的多层薄膜。多层薄膜通常使用内接触层以促进密封，其中内接触层包含乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯 - 乙酸乙酯共聚物（EEA）和乙烯 - 丙烯酸共聚物（EAA）中的一种或多种。在该接触层树脂中乙酸乙烯酯的含量一般为约 18 重量%。取决于共挤出方法中的挤出机构造，可以有 2 至 7 层或更多层。

[0028] 一种优选的多层薄膜包含内层、芯层和外层，所述内层包含乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯 - 乙酸乙酯共聚物（EEA）和乙烯 - 丙烯酸共聚物（EAA）中的一种或多种，

所述芯层包含聚烯烃和碳酸钙 (CaCO_3)，所述外层包含聚烯烃和碳酸钙 (CaCO_3)。此处使用的术语“内”，“芯”和“外”用于描述和澄清在一个多层薄膜结构中的各层的相对位置。术语“内”是指与所容纳的产品接触的包装薄膜的表面；而术语“外”是指与周围大气接触的包装薄膜的外部。“芯”是指有效地夹在内层和外层之间的层。所述多层薄膜可以具有例如如下的层重量分布：25-35%的外层，50-60%的芯层，和 10-20%的内层，例如 30%的外层，55%的芯层，和 15%的内层。

[0029] 在含有 EVA、EEA 或 EAA 的薄膜层中，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯-乙酸乙酯共聚物 (EEA) 或乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 的浓度可以是例如 15-20 重量%。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 可以具有例如 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 可以具有例如 $1.5\text{dg}/\text{min}$ 的熔体指数。

[0030] 另一种多层薄膜包含至少一个第一层和至少一个第二层，该第一层含有乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA)、乙烯-乙酸乙酯共聚物 (EEA) 和乙烯-丙烯酸共聚物 (EAA) 中的一种或多种，该第二层含有聚烯烃和碳酸钙 (CaCO_3)，其中 CaCO_3 以 5 重量% -35 重量%，优选 20 重量% -30 重量%，更优选 25 重量%的总浓度存在于该多层薄膜中。

[0031] 本发明还提供了制造用于制备所述薄膜的母料组合物的方法，其中该方法包括混合本文中公开的任何 CaCO_3 和聚烯烃载体树脂的步骤。碳酸钙本身是细粉碎的粉末，并且可能难以处理、计量和进料到挤出系统。为了将细研磨的材料容易地引入到挤出工艺中，可以由选择的聚烯烃（例如聚乙烯）树脂和碳酸钙生产粒状母料。粒状母料含有碳酸钙和用于粘结所述丸粒的“载体树脂”。为了防止聚合物降解，通常添加少量的抗氧化剂。

[0032] 一种优选的方法包括将 CaCO_3 与聚烯烃载体树脂混合，其中 CaCO_3 和载体树脂以 15/85 至 80/20，更优选 15/85 至 $\leq 60/40$ 的重量比存在。另一种优选的方法包括将 CaCO_3 与高密度聚乙烯载体树脂混合，其中 CaCO_3 和高密度聚乙烯载体树脂以 15/85 至 80/20，更优选 15/85 至 $\leq 60/40$ 的重量比存在。所述方法可以包括将所述母料组合物制成丸粒。

[0033] 本发明提供了通过本文所公开的任何方法制备的母料组合物。一种优选的母料组合物例如在 50 重量%的密度为 $0.962\text{g}/\text{cm}^3$ 和熔体指数为 $6.5\text{dg}/\text{min}$ 的高密度聚乙烯 (HDPE) 载体树脂中包含 50 重量%的碳酸钙，该碳酸钙具有 $1.4\mu\text{m}$ 的中值粒径， $8.0\mu\text{m}$ 的顶切粒径 d_{98} ，用 1.1 重量%的硬脂酸表面处理。1.1 重量%硬脂酸的处理水平意味着 1.1 重量%硬脂酸和 98.9 重量%碳酸钙。

[0034] 本发明进一步提供了制造包含聚烯烃和碳酸钙 (CaCO_3) 的薄膜的方法，其中该方法包括将这里所公开的任何母料组合物与这里所公开的任何聚烯烃基础树脂共混。所述母料组合物和基础树脂每种都可以呈丸粒的形式，它们可以以所需的比率共混。所述共混的丸粒被熔融，并且然后被挤出或拉伸成中间薄膜，该中间薄膜然后可以被拉伸以形成最终的薄膜。

[0035] 载体树脂的选择在决定薄膜的最终物理性能方面（尤其是在较高的 CaCO_3 负载水平时）起着关键的作用。如在本发明中所公开的，为了获得更好的生产效率或者母料品质，和 / 或所得到的挤出物的期望的物理性能，使用不同于基础树脂的载体树脂是有利的。优选的载体树脂是较高熔体指数（较低分子量）的聚乙烯，其有助于改善 MVTR 阻隔性能。一种优选的载体树脂是具有树脂 B 的性能（参见下面表 1）的载体树脂。

[0036] 使用粒状母料体系来输送钙的一种替换方式是使用全复配的树脂。在这种情况下

下,树脂将与所需数量的碳酸钙混合并造粒。然后所述丸粒将被直接添加到挤出机中以生产期望的类型的挤出物。

[0037] 所述薄膜制造方法可以包括共挤出包含聚烯烃和碳酸钙的薄膜层和包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-乙酸乙酯共聚物(EEA)和乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)中的一种或多种的薄膜层。例如,包含乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-乙酸乙酯共聚物(EEA)和乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)中的一种或多种的内薄膜层与包含聚烯烃和碳酸钙(CaCO_3)的芯薄膜层和包含聚烯烃和碳酸钙(CaCO_3)的外薄膜层共挤出。

[0038] 作为一种聚合物材料加工技术,共挤出使用多个挤出机向一个模块供料,以结合多个聚合物料流,然后在模头中将所述结合的熔体成形。使用共挤出的优点是能够在一个步骤中由多种性质不同的材料形成充分粘结的结构。本发明的通过共挤出进行的制造方法例如可以如下进行:将利用两个或更多个挤出机塑化的两种或更多种烯烃树脂导入一个共用模头,和使它们在模头内或在模头的开口端接触,由此在所述第一步骤内形成具有两层或更多层的薄膜。

[0039] 优选地,所述薄膜在 1.6 : 1 至 2.2 : 1,更优选 1.6 : 1 的吹胀比(BUR)下加工。优选地,所述薄膜在 2.0-3.0,更优选 2.0-2.5 的密耳规格(mil gauge)下加工。

[0040] 本发明提供了通过任何这里所公开的方法制造的薄膜。

[0041] 与没有 CaCO_3 的薄膜相比,本发明的优选的碳酸钙-聚烯烃薄膜具有降低的湿气渗透速率(MVTR)。在这里使用时,湿气渗透速率(MVTR)和水蒸气渗透速率(WVTR)是可互换地使用的。优选地,与没有 CaCO_3 的薄膜的 MVTR 相比,所述 MVTR 减少 10-30%。更优选地,与没有 CaCO_3 的薄膜的 MVTR 相比,所述 MVTR 减少 20-30%。甚至更优选地,与没有 CaCO_3 的薄膜的 MVTR 相比,所述 MVTR 减少 25-30%。

[0042] 在 37.5°C 和 100% 相对湿度下,所述薄膜可以具有例如 0.213-0.230g 水蒸气-密耳/100in²薄膜/天,更优选 0.213g 水蒸气-密耳/100in²薄膜/天的湿气渗透速率(MVTR)。在这里关于 MVTR 的值而使用时,术语“密耳”是指薄膜的厚度,其中 1 密耳= 1/1,000 英寸的薄膜厚度。

[0043] 本发明提供了包含任何本文所公开的薄膜的包装薄膜。该薄膜在食品包装、动物饲料包装、药物包装和其它湿气敏感材料的包装方面尤其有用。食品可以是干燥的食品,如谷物或饼干。本文所公开的薄膜的降低的 MVTR 有助于防止湿气进入和因而保持食品内容物免于变潮。该薄膜包装允许将食物容纳在用于货架陈列和容易处理的纸板箱中。该薄膜将使得可以在满足多种性能需要的经济有效的包装中实现延长的产品储藏期限。这里所描述的所述薄膜可以用作独立式的薄膜,其不被层合到支撑物如纸板基材或其它刚性支撑物上。

[0044] 在下面的实验细节部分举例说明了本发明,给出该部分是为了帮助理解本发明,并且不应当将该部分视为以任何方式对所附权利要求书所定义的本发明的范围的限制。

[0045] 实验细节

[0046] 概述

[0047] 为了举例说明具有碳酸钙添加剂的聚烯烃薄膜的性能,将挤出的 3 层 MMW-HDPE 薄膜与在总薄膜结构中结合了 20-30 重量%碳酸钙的、具有类似结构的薄膜进行比较研究。碳酸钙仅被包含在外层和芯层中而不被包含在内层中。以碳酸钙母料的形式引入所述碳酸

钙。

[0048] 一个三层薄膜被共挤出,外层和芯层使用密度为 $0.962\text{g}/\text{cm}^3$ 和熔体指数为 $1.0\text{dg}/\text{min}$ 的 MMW-HDPE 基础树脂(表 1 的树脂 A),内层是密度为 $0.95\text{g}/\text{cm}^3$ 、熔体指数为 $1.5\text{dg}/\text{min}$ 和乙酸乙烯酯共聚单体含量为 18 重量%的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)(Dupont **Evlax®** 3169Z)。所述 EVA 内层的目的是通过在袋的制造方法中允许更低的密封起始温度和更短的密封停留时间来提供提高的密封性能。

[0049] 所述共挤出层分布为 30 重量%的外层,55 重量%的芯层和 15 重量%的 EVA 内层。总矿物质的负载量在大部分薄膜中设定在 25 重量%碳酸钙(参见下面的表 4);因此,在外层和芯层中 29.5 重量%的碳酸钙是必需的,以构成所述有效量。相应地,对于外层和芯层挤出机,将添加剂供料系统设定在 58.8 重量%的浓缩母料和 41.2 重量%的 MMW-HDPE(表 1 的树脂 A),以在这些层中获得 29.5%的必需量,由此在薄膜中达到 25 重量%的有效量。

[0050] 评价所得到的薄膜的物理性能,包括使用 Mocon PERMATRAN- **W®** Model 3/33 测定的湿气渗透速率(MVTR)。如下面所指出的,将 3.0 密耳规格的、在 1.6 吹胀比下挤出的、没有碳酸钙的标准薄膜与在更低规格(2.5 密耳)下和在类似吹胀比下挤出的、使用 25 重量%碳酸钙的薄膜相比较,发现 MVTR 得到改善。

[0051] 在外薄膜层中存在碳酸钙有助于表面粗糙化的效果,这有效地使得所述薄膜在二次操作袋制造装置中更容易处理,和允许更容易和改善的可印刷性和印刷记录。还有,通过添加碳酸钙实现的该表面改性已经显示将降低摩擦系数。

[0052] 尽管实施了关于具有约 25%重量碳酸钙负载量的共挤出的聚烯烃薄膜的一个优选实施方案,应当认识到,也可以使用碳酸钙在单层或各种多层结构形式中的其它相对百分比。例如,改变薄膜结构层分布或碳酸钙的位置(碳酸钙仅在芯层内)将提供与所阐述的举例性实施方案性质类似的结构。

[0053] 实验工作的细节

[0054] 熔体指数、密度和分子量的测定:熔体指数使用 ASTM 标准方法 D1238-04,即通过挤出塑性计进行的热塑性塑料的熔体流动速率标准测试方法测定。该标准可以在 ASTM 标准 2005 年年册,第八部分-塑料卷 8.01 中找到。密度使用 ASTM 标准方法 D1501-03,即通过密度梯度技术进行的塑料密度标准测试方法测定。该标准可以在 ASTM 标准 2005 年年册,第八部分-塑料卷 8.01 中找到。分子量使用 Waters 凝胶渗透色谱仪测定。所用的泵是 150C,其在 $250\mu\text{L}$ 的注射体积时以 $1.00\text{mL}/\text{min}$ 的流量在 135°C 下运转。样品使用溶于 4mL 1,2,4-三氯苯中的 12mg 聚乙烯样品制备。所用的柱是 Waters Styragel HT3, HT4, HT5 和 HT6E。数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)以及 Z 均分子量(M_z)计算如下。

[0055] 数均分子量(M_n)是样品中所有聚合物分子的总重量除以样品中聚合物分子的总数目的商。 M_n 用数学式表示为

$$[0056] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

[0057] 其中 N_i 等于在给定分子量的分子的具体数目, M_i 是各个分子的摩尔重量。

[0058] 重均分子量(M_w)是下一个更高的分子量,用数学式表示为

[0059]
$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}$$

[0060] 其中每个分子对 M_w 的贡献与其各自的质量的平方成正比。

[0061] Z 均分子量 (M_z) 是 M_w 下面的一个更高的分子量, 并且用数学式表示为

[0062]
$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}$$

[0063] 其中每个分子对 M_z 的贡献与其各自的质量的立方成正比。

[0064] 湿气渗透速率的测定: 薄膜的湿气渗透速率 (MVTR) 性能的评价在 Mocon Permatran-W Model 3/33 上进行。样品按照 ASTM 标准, 即使用调制红外传感器的通过塑料薄膜和片材的水蒸气渗透速率 F1249-05 标准测试方法测试, 在 37.8°C 和 100% 相对湿度下操作。该标准可以在 ASTM 标准 2005 年年册, 卷 15.09 中找到。

[0065] 粒径分布的测定: 粒径分布 (PSD) 的评价经由 X 射线沉淀技术, 使用 Sedigraph 5100, 按照 ISO 标准 13317-1 总则和指南及 13317-3X 射线重力技术进行。使用 Sedigraph 的测定在高速分析控制模式下使用长抗挠寿命的 Tygon 管进行。样品在 0.2 重量% 的六偏磷酸钠分散剂中制备。5.0 克样品在 35°C 使用内固定位置的 X 射线源 / 检测器评价。样品起始 / 终点直径测量值为 50-0.5 μm

[0066] 装置:

[0067] 挤出机: Battenfeld Gloucester 共挤出, 2" 内挤出机, 3.5" 芯 (中间) 挤出机, 和 2" 外挤出机。

[0068] 层比率: A (内) -30%, B (芯) -55%, 和 C (外) -15%

[0069] 过滤网组合: 20/80/20 目。同样的组合结构用于所有三个挤出机

[0070] 模头: 8" Battenfeld Gloucester, 具有 80 密耳的模口间隙

[0071] 环形垫 (Air Ring): Egan Davis- 标准双唇 (Standard dual-lip)

[0072] 树脂:

[0073] 表 1 树脂

[0074]

树脂	密度	MI	Mn	Mw	Mz
树脂 A	0.962	1.0	8799	82314	331501
树脂 B	0.962	6.5			
树脂 C	0.962	8.0	9132	62247	203165
树脂 D	0.962	8.0			

[0075] 密度的单位为 g/cm^3 , MI = 熔体指数 (dg/min), Mn = 数均分子量, Mw = 重均分子量, Mz = z 均分子量

[0076] 树脂 D 含有氟弹性体聚合物加工助剂 (流动性促进剂), 并且对 MVTR 显示差的响应。

[0077] 碳酸钙矿物:

[0078] 表 2 碳酸钙矿物

[0079]

碳酸钙 (CC) 类型	说明	中值粒径 (μm)	顶切 d98 (μm)	表面积 (m^2/g)	处理 水平
CCA	在 70% 的固体含量下并在聚丙烯酸钠分散剂存在下湿法研磨并干燥和表面处理的细粉碎的大理石	1.4	8	5.5	1.1Wt% 2mg/m ²
CCB	在无分散剂存在下并在 20% 的固体含量下湿法研磨并干燥和表面处理的细粉碎的大理石	2.0	10	3.3	0.8Wt% 2.4mg/m ²

[0080] 顶切 d98 是指在第 98 个质量百分点中的碳酸钙颗粒的平均直径。处理水平是指用硬脂酸 / 棕榈酸混合物对 CaCO_3 的表面处理。

[0081] 工艺：

[0082] 环形垫：冷却温度 52-54° F, 具有 3.5 英寸压力 (psig)。

[0083] 霜白线 (Frost Line)：高度范围 -18 至 19 英寸

[0084] 生产率：恒定在 250#/hr。

[0085] 条件：吹胀比 (BUR) 和规格 (以密耳为单位测量的厚度) 的组合

[0086] 表 3 加工条件

[0087]

条件	BUR	平折	规格
1	1.60		2.00
2			2.50
3	2.20		2.00
4			2.50
5	1.60		3.00
6	2.2		3.00

[0088] BUR = 吹胀比。

[0089] 样品：

[0090] 表 4 样品

[0091]

样品	薄膜中 CaCO ₃ 目标重量%	CaCO ₃ 母料 CaCO ₃ / 树脂	母料比 矿物 / 树脂
对照	0		
样品 A	20	CCA/ 树脂 B	50/50
样品 B	25	CCA/ 树脂 B	50/50
样品 C	30	CCA/ 树脂 B	50/50
样品 D	25	CCB/ 树脂 C	50/50
样品 E	25	CCA/ 树脂 C	50/50
样品 F	25	CCA/ 树脂 D	60/40
样品 G	25	CCA/ 树脂 B	50/50
样品 H	25	CCA/ 树脂 B	75/25

[0092] 对母料中树脂类型和碳酸钙 (CC) 类型的描述分别见表 1 和 2。

[0093] 试验记录：在 Gloucester Battenfeld 共挤出吹塑薄膜生产线上挤出包括对照母料和五种不同碳酸钙母料的九个样品。除样品 A 和 C 外，这些样品的每一个在所述四种不同条件 (2.0 和 2.5 规格，和 1.6 和 2.2 吹胀比) 下挤出。样品 A 和 C 仅在 2.5 密耳规格下分别采用 1.6 和 2.2 的吹胀比进行加工。条件 5 和 6 (表 3) 仅用于对照样。

[0094] 结果和讨论

[0095] 评价目标是确定哪些挤出条件和碳酸钙浓缩材料的组合能提供最高的抗湿气渗透性。已证实，当以 1.6 的吹胀比和 2.5 密耳规格加工时，由树脂 A 构成的、具有经由树脂 B 或 C (表 1) 与碳酸钙 (CC) 类型 A (表 2) 的 50/50 母料结合的 25 重量%碳酸钙的薄膜提供了对 MVTR 的最佳改善。表 5A-C 总结了薄膜的性能，包括湿气渗透速率 (MVTR) 响应。表 5A-C 中用于样品和加工条件的代码可以在表 3 和 4 中找到。

[0096] 与例如镀金属薄膜的应用相比，本文所公开的薄膜提供了用于提供具有降低的 MVTR 的薄膜的成本有效的方法，所述薄膜可以用于包装湿气敏感的产品如干燥食品。

[0097] 表 5A 薄膜性能的结果 (后接表 5B 和 5C)

[0098]

样品和加工条件		碳酸钙 母料负 载量	用于母 料的基 础树脂	CaCO ₃ (CC)类 型	薄膜中 的 CaCO ₃	灰化测定 的薄膜中 CaCO ₃	BUR	薄膜规格		
		% Wt			% Wt			目标	测定	定量
								密耳	密耳	密耳
对照	1				0	0.19	1.6	2	2.01	1.46
对照	2				0	0.16	1.6	2.5	2.63	2.15
对照	3				0	0.15	2.2	2	1.97	1.6
对照	4				0	0.15	2.2	2.5	2.47	2.11
对照	5				0	0.03	1.6	3	3.11	2.31
对照	6				0	0.12	2.2	3	3.06	2.54
A	2	50	B	CCA	20	20.20	1.6	2.5	2.57	2.67
A	4	50	B	CCA	20	19.45	2.2	2.5	2.46	2.51
B	1	50	B	CCA	25	24.19	1.6	2	1.96	2.11
B	2	50	B	CCA	25	23.70	1.6	2.5	2.43	2.77
B	3	50	B	CCA	25	25.70	2.2	2	2.03	2.26
B	4	50	B	CCA	25	24.43	2.2	2.5	2.45	2.79
C	2	50	B	CCA	30	28.52	1.6	2.5	2.58	2.87
C	4	50	B	CCA	30	28.62	2.2	2.5	2.57	2.78
D	1	50	C	CCB	25	26.58	1.6	2	2.02	2.18
D	2	50	C	CCB	25	25.20	1.6	2.5	2.56	2.7
D	3	50	C	CCB	25	24.71	2.2	2	2.03	2.17
D	4	50	C	CCB	25	25.64	2.2	2.5	2.53	2.75
E	1	50	C	CCA	25	23.90	1.6	2	2.04	2.19
E	2	50	C	CCA	25	24.23	1.6	2.5	2.57	2.72
E	3	50	C	CCA	25	23.83	2.2	2	2.04	2.21
E	4	50	C	CCA	25	24.28	2.2	2.5	2.51	2.6
F	1	60	D	CCA	25	21.60	1.6	2	1.99	2.23
F	2	60	D	CCA	25	21.78	1.6	2.5	2.54	2.8
F	3	60	D	CCA	25	26.27	2.2	2	1.97	2.2
F	4	60	D	CCA	25	23.98	2.2	2.5	2.46	2.63
G	1	50	B	CCA	25	25.62	1.6	2	1.91	2.23
G	2	50	B	CCA	25	27.20	1.6	2.5	2.4	2.85
G	3	50	B	CCA	25	24.70	2.2	2	1.93	2.24
G	4	50	B	CCA	25	26.02	2.2	2.5	2.55	2.86
H	1	75	B	CCA	25	22.82	1.6	2	1.97	1.91
H	2	75	B	CCA	25	26.70	1.6	2.5	2.52	2.83
H	3	75	B	CCA	25	25.24	2.2	2	2.07	2.19
H	4	75	B	CCA	25	30.25	2.2	2.5	2.54	2.83

[0099] 表 5B 薄膜性能的结果 (表 5A 的续表)

[0100]

样品和加工条件		MVTR	nMVTR	nMVTR(2)	CaCO ₃ 的效果	BUR 的效果
			测定的	目标	nMVTR	nMVTR
		g/100in ² /天	g-mil/100in ² /天	g-mil/100in ² /天	% 改善	% 改善
对照	1	0.177	0.356	0.354		
对照	2	0.108	0.284	0.270		
对照	3	0.132	0.260	0.264		26.91
对照	4	0.097	0.240	0.243		8.45
对照	5	0.094	0.292	0.282		
对照	6	0.075	0.230	0.225		
A	2	0.1	0.257	0.250	9.52	
A	4	0.092	0.226	0.230	12.97	11.94
B	1	0.135	0.265	0.270	25.63	
B	2	0.091	0.221	0.228	22.15	
B	3	0.107	0.217	0.214	16.47	17.91
B	4	0.087	0.213	0.218	18.03	3.61
C	2	0.095	0.245	0.238	13.71	
C	4	0.097	0.249	0.243	4.13	-1.71
D	1	0.123	0.248	0.246	30.16	
D	2	0.095	0.243	0.238	14.38	
D	3	0.115	0.233	0.230	10.23	6.04
D	4	0.092	0.233	0.230	10.49	4.29
E	1	0.139	0.284	0.278	20.30	
E	2	0.096	0.247	0.240	13.14	
E	3	0.118	0.241	0.236	7.43	15.11
E	4	0.097	0.243	0.243	6.37	1.32
F	1	0.161	0.320	0.322	9.94	
F	2	0.115	0.292	0.288	-2.84	
F	3	0.134	0.264	0.268	-1.52	17.61
F	4	0.104	0.256	0.260	1.62	12.41
G	1	0.135	0.258	0.270	27.52	
G	2	0.095	0.228	0.238	19.73	
G	3	0.115	0.222	0.230	14.65	13.92
G	4	0.089	0.227	0.223	12.72	0.46
H	1	0.195	0.384	0.390	-7.98	
H	2	0.121	0.305	0.303	-7.35	
H	3	0.129	0.267	0.258	-2.69	30.49
H	4	0.091	0.231	0.228	11.11	24.20

[0101] 表 5C 薄膜性能的结果 (表 5A 和 5B 的续表)

[0102]

样品和加工条件		2.5mil 含 CaCO ₃ 的 HDPE 薄膜对 3.0 HDPE 薄膜	平均 nMVTR 改善	平均 nMVTR 改善
		nMVTR		
		% 改善	% 改善	% 改善
对照	1			
对照	2			
对照	3			
对照	4			
对照	5			
对照	6			
A	2			11.24
A	4			
B	1		23.89	20.57
B	2	24.36		
B	3		17.25	
B	4	7.12		
C	2	16.16		8.92
C	4	-8.62		
D	1		22.27	16.31
D	2	16.81		
D	3		10.36	
D	4	-1.42		
E	1		16.72	11.81
E	2	15.61		
E	3		6.90	
E	4	-6.09		
F	1		3.55	1.80
F	2	0.08		
F	3		0.05	
F	4	-11.48		
G	1		23.63	18.66
G	2	22.01		
G	3		13.69	
G	4	1.11		
H	1		-7.66	-1.73
H	2	-4.30		
H	3		4.21	
H	4	-0.71		

[0103] 表 5B 的注解：“MVTR”是原始的 MVTR。“nMVTR”是使用测定的规格校正的 MVTR。“nMVTR(2)”是使用目标规格校正的 MVTR。“CaCO₃ 的效果”显示 MVTR(由测定的规格校正的)相对于具有相同规格和薄膜取向(BUR)的对照薄膜的改善。“BUR 的效果”显示在相同的 CaCO₃ 负载量和规格下由 BUR 导致的 MVTR 的改善。正数指示改善(即,减少的 MVTR);负数指示无效。

[0104] 表 5C 的注解:第 3 栏是含有 CaCO₃ 的 2.5 密耳薄膜与相同 BUR 的纯的 3.0 密耳

HDPE 薄膜间的比较。第 4 栏内的“平均 nMVTR 改善”是在给定 BUR 下含有 CaCO_3 的样品相对于对照样品 MVTR 的平均改善。第 5 栏内的“平均 nMVTR 改善”是在所使用的规格和 BUR 下含有 CaCO_3 的样品相对于对照样品 nMVTR 的平均改善。正数指示改善（即，减少的 MVTR）；负数指示无效。

[0105] 参考文献

[0106] PCT 国际公开号 W002/10275A2, 2002 年 2 月 7 日公开, 伊思曼化学公司。

[0107] PCT 国际公开号 W003/020513A1, 2003 年 3 月 13 日公开, Kimberly-Clark Worldwide, Inc.

[0108] PCT 国际公开号 W003/031134A1, 2003 年 4 月 17 日出版, Imerys Minerals Limited。

[0109] 美国专利申请公开号 2004/0105942A1, 2004 年 6 月 3 日公开。

[0110] 美国专利 No. 4, 183, 893, 1980 年 1 月 15 日颁布。

[0111] 美国专利 No. 4, 870, 122, 1989 年 9 月 26 日颁布。

[0112] 美国专利 No. 6, 391, 411B1, 2002 年 5 月 21 日颁布。