



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101223032 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 20

(21) 申请号 200680026076. 5

C08L 23/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 07. 19

C08K 5/098 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/184, 143 2005. 07. 19 US

(56) 对比文件

US 2003/0198715 A1, 2003. 10. 23, 说明书
0010-0030 段、0033-0068 段,, 权利要求 1-19.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 01. 16

审查员 穆江峰

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/028070 2006. 07. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02007/012016 EN 2007. 01. 25

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·C·陈

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 曹雯 李连涛

(51) Int. Cl.

B32B 27/32 (2006. 01)

B65D 65/40 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

具有改善的透氧性的膜结构

(57) 摘要

本发明公开了提供高透氧值(OPV)的膜,其包含乙酸共聚物、有机酸盐和含乙烯聚合物(例如乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物)和/或含硅聚合物的高度中和的共混物。这样的聚合物膜和聚合物膜结构具有改善的透氧性以及希望的透湿性、可成形性和结构强度,用于包装需要透气膜的食品,例如盒装肉、鱼、香肠、新鲜产品等。

1. 一种得自共混物的单片膜,所述共混物包含:

(a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族单官能有机酸或其盐;

(b) 至少一种 E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和和羧酸, Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体,其中所述烷基具有 1~8 个碳原子,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~约 30 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%,且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70%被中和至相应的金属盐;以及

(c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物,其选自含乙烯的共聚物,该含乙烯的共聚物由乙烯和至少一种共聚单体共聚合得到,所述共聚单体选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、CO 和马来酸衍生物。

2. 权利要求 1 所述的膜,其中所述马来酸衍生物是马来酸酐。

3. 权利要求 1 所述的膜,其中所述 (a) 和 (b) 的酸部分为大于约 80%标称中和。

4. 权利要求 3 所述的膜,其中所述金属盐基本由钙和/或镁阳离子组成。

5. 权利要求 4 所述的膜,其中所述 (a) 和 (b) 的酸部分被大于约 90%标称中和。

6. 权利要求 5 所述的膜,其中所述 (a) 和 (b) 的酸部分被约 91%~约 100%标称中和。

7. 权利要求 6 所述的膜,其中以每 100 重量份 E/X/Y 共聚物或离聚物计,组分 (a) 的有机酸的存在量为约 5~约 150 重量份。

8. 权利要求 7 所述的膜,其中以每 100 重量份 E/X/Y 共聚物或离聚物计,组分 (a) 的有机酸的存在量为约 25~约 80 重量份。

9. 权利要求 8 所述的膜,其中 X 在所述 E/X/Y 共聚物中的存在量为聚合物的约 4~约 25 重量%。

10. 权利要求 9 所述的膜,其中 X 的存在量为 E/X/Y 共聚物的约 5~约 20 重量%。

11. 权利要求 8 所述的膜,其中 Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 重量%。

12. 权利要求 11 所述的膜,其中 Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0.1~35 重量%。

13. 权利要求 12 所述的膜,其中 Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 5~30 重量%。

14. 权利要求 13 所述的膜,其中 Y 为选自(甲基)丙烯酸烷基酯的单体,所述烷基具有 1~6 个碳原子。

15. 权利要求 14 所述的膜,其中 Y 为选自(甲基)丙烯酸烷基酯的单体,所述烷基具有 1~4 个碳原子。

16. 权利要求 1 所述的膜,其中组分 (c) 的含乙烯共聚物包含乙酸乙烯酯或(甲基)丙烯酸烷基酯。

17. 一种多层膜,其包含至少一个得自共混物的膜层,所述共混物包含:

(a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族单官能有机酸或其盐;

(b) 至少一种 E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和和羧酸, Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体,其中所述烷基具有 1~8 个碳原子,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~约 30 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%,且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70%被中和至相应的金属盐;以及

(c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物,其选自含乙烯的共聚物,该含乙烯的共

聚物由乙烯和至少一种共聚单体共聚合得到,所述共聚单体选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、CO 和马来酸衍生物。

18. 权利要求 17 所述的多层膜,其中所述马来酸衍生物是马来酸酐。

19. 权利要求 17 所述的多层膜,其包含至少一个第二膜层,其包含(a)、(b)和(c)的共混物,所述共混物是与至少第一膜层不同的组合物。

20. 权利要求 17 所述的多层膜,其包含至少一个第二层,其中所述第二层包含以下组分的共混物:

(e) 具有少于 36 个碳原子的一种或多种脂肪族单官能有机酸或其盐;

(f) 一种或多种 E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为至少一种 $C_3 \sim C_8$ α, β -烯键式不饱和羧酸, Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,其中所述烷基具有 1~8 个碳原子,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~约 35 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%,且其中(e)与(f)的全部酸部分中超过约 70%被中和。

21. 权利要求 17 所述的多层膜,其包含至少一个其它的聚合物层(ii),其基本由一种或多种含乙烯聚合物组成。

22. 权利要求 21 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)的一种或多种含乙烯聚合物选自:聚乙烯均聚物和共聚物,其包括 LDPE、乙烯丙烯共聚物、三元乙丙橡胶;以及由乙烯和至少一种极性共聚单体共聚合得到的乙烯共聚物,所述极性共聚单体选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、马来酸酐、马来酸、马来酸单酯和 CO,其中含有酸基团的共聚物任选地被至少部分中和。

23. 权利要求 22 所述的多层膜,其中所述 LDPE 是 LLDPE、ULDPE 或 VLDPE。

24. 权利要求 23 所述的多层膜,其中所述 VLDPE 是 mPE。

25. 权利要求 22 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)包含接枝共聚物。

26. 权利要求 22 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物组成。

27. 权利要求 26 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层基本由乙烯/乙酸乙烯酯共聚物组成。

28. 权利要求 22 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

29. 权利要求 22 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层各自基本由乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

30. 权利要求 21 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯组成;或基本由共混物组成,所述共混物是低密度聚乙烯与密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯的共混物。

31. 权利要求 30 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯组成;或基本由共混物组成,所述共混物是低密度聚乙烯与密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯的共混物。

32. 权利要求 21 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由以下物质组成: E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为至少一种 $C_3 \sim C_8$ α, β -烯键式不饱和羧酸, Y 为选自丙

烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3 ~ 35 重量%,Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%,且其中 X 中约 0% ~ 约 90% 的酸被中和。

33. 权利要求 32 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层基本由所述其它的聚合物层 (ii) 的离聚物组成。

34. 权利要求 21 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中所述至少一个其它的聚合物层 (ii) 基本由以下物质组成:E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯,X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸,Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3 ~ 35 重量%,Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%,且其中约 0% ~ 约 90% 的 X 中的酸被中和;以及至少一个另外的聚合物层 (iii),其基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯组成,或基本由共混物组成,所述共混物是低密度聚乙烯与密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯的共混物。

35. 权利要求 21 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中所述至少一个其它的聚合物层 (ii) 基本由以下物质组成:E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯,X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸,Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3 ~ 35 重量%,Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%,且其中 X 中约 0% ~ 约 90% 的羧酸被中和;以及至少一个另外的聚合物层 (iii),其基本由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物或乙烯与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

36. 一种包装,其包含权利要求 1 所述的膜。

37. 一种包装,其包含权利要求 17 所述的膜。

具有改善的透氧性的膜结构

发明领域

[0001] 本发明涉及适用于食品包装的透气膜。本发明具体涉及用于易腐烂食品的改进的包装结构。

背景技术

[0002] 易腐烂食品在与微生物（例如细菌、霉菌等）接触时容易受到污染。污染会导致加快腐败、毒素形成和其它有害结果。将此类易腐烂物品包装在不透气材料（例如箔、涂布纸板和隔氧膜）中可提供对微生物污染的屏障。但是，诸如肉毒杆菌（*C. botulinum*）的厌氧生物在氧耗竭气氛中会旺盛生长，肉毒杆菌产生导致肉毒中毒的强力毒素。不透气材料（例如箔、纸板和隔氧膜）不适合包装对肉毒杆菌毒素形成极敏感的物品。

[0003] 在新鲜鱼中，肉毒杆菌污染特别成问题。为此原因，一般对包装的新鲜鱼进行冷冻。为了避免与新鲜鱼的贮存、运输和销售相关的问题，适于保护新鲜鱼的包装受人欢迎。

[0004] 已开发了多种包装方法来改进易腐烂食品的贮存和运输方法。真空包装是用来保护易腐烂物品不发生变质的方法，其中在密封包装之前，对包装施用真空以积极去除空气，以使包装膜适合内容物的形状。贴体包装是已知技术，其中将物品紧紧包裹在包装材料内，并充分排除所有的空气。真空贴体包装是所述两种包装方法的组合。但是，这类常规包装排除氧气，因而不能抑制肉毒杆菌的生长。

[0005] 已知在包装中包含某些气体来提高内容物的贮存稳定性，延长货架寿命。如果在包装的顶部空间中可得到氧气以抑制厌氧生物的生长，可用不透气材料制备包装。但是，在此类包装的顶部空间中难以提供足够的氧气，以提供对抗厌氧生物生长的延长保护。

[0006] 美国食品与药物管理局（FDA）导则（guidelines）指出，透氧率（OTR）大于或等于 10,000cc/m²/24hr 的包装符合关于“透氧”的导则规定。除非 FDA 认为包装是透氧的，否则必需建立“关键控制点的危害分析”（HACCP）计划。在 HACCP 计划下，需要进行温度监测，并必需在装运容器上提供时间 / 温度指示器（TTI's）。单单 温度监测规程并不足以防止食品腐败。另一个问题是，使用目前用来包装食品（例如新鲜肉）的常规泡沫浅盘（foam trays）不可能符合 FDA OTR 导则。

[0007] 人们会希望保持食品中的水分含量，这增加了包装易腐烂食品（例如鱼）的复杂性。可将鱼包装于浅盘中，所述浅盘具有搁置鱼的抬升区域，允许鱼的底部接触氧气。但是，这种浅盘允许液体从鱼中排出。具有高透湿性的膜允许水分从包装中选出，引起产品脱水，质量降低。

[0008] 第 4,685,274、4,840,271、5,025,611、5,103,618 和 5,115,624 号美国专利记载了用于包装易腐烂物品的包装、方法和设备。公开号为 2003/0198715A1 的美国专利申请公开了有机酸和乙烯酸共聚物的高度中和的共混物的膜和包装，其具有良好的透氧性。

[0009] 人们希望制备用于包装易腐烂食品的具有高透氧性和低透湿性的包装。

[0010] 发明概述

[0011] 一方面，本发明为一种得自共混物的单片膜（monolithic film），所述共混物包

含：

[0012] (a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族有机酸或其盐；

[0013] (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物（丙烯酸共聚物），其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸，Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体，其中所述烷基具有 1～8 个碳原子，或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物，其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3～约 30 重量%，Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0～约 35 重量%，且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐；以及

[0014] (c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物，其选自：(1) 含乙烯均聚物和 / 或共聚物；(2) 含硅聚合物。

[0015] 另一方面，本发明为一种多层膜，其包含至少一个得自共混物的膜层，所述共混物包含：

[0016] (a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族有机酸或其盐；

[0017] (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸（丙烯酸共聚物），Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体，其中所述烷基具有 1～8 个碳原子，或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物，其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3～约 30 重量%，Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0～约 35 重量%，且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐；以及

[0018] (c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物，其选自：(1) 含乙烯均聚物和 / 或共聚物；(2) 含硅聚合物。

[0019] 又一方面，本发明为多层膜，其包含：

[0020] (i) 至少一层得自共混物的膜，所述共混物包含：

[0021] (a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族有机酸或其盐；

[0022] (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸（丙烯酸共聚物），Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体，其中所述烷基具有 1～8 个碳原子，或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物，其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3～约 30 重量%，Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0～约 35 重量%，且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐；以及

[0023] (c) 至少一种另外的聚合物或聚合物混合物，其选自：(1) 含乙烯均聚物和 / 或共聚物；(2) 含硅聚合物；以及

[0024] (ii) 至少一个得自共混物的第二层，所述共混物包含：

[0025] (A) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族有机酸或其盐；

[0026] (B) 至少一种 E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸（丙烯酸共聚物），Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体，其中所述烷基具有 1～8 个碳原子，或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物，其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3～约 30 重量%，Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0～约 35 重量%，且其中来自 (A) 与 (B) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐。

[0027] 再一方面，本发明为多层膜，其包含：

[0028] (i) 至少一层得自共混物的膜，所述共混物包含：

[0029] (a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族有机酸或其盐；

[0030] (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物, 其中 E 衍生自乙烯, X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸(丙烯酸共聚物), Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体, 其中所述烷基具有 1~8 个碳原子, 或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物, 其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~约 30 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%, 且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐; 以及

[0031] (c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物, 其选自: (1) 含乙烯均聚物和 / 或共聚物; (2) 含硅聚合物; 以及

[0032] (ii) 至少一个第二聚合物层, 其基本由至少一种含乙烯共聚物或至少一种含硅聚合物或共聚物组成。

[0033] 还一方面, 本发明为一种包装, 其包含得自共混物的膜, 所述共混物包含:

[0034] (a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族有机酸或其盐;

[0035] (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物, 其中 E 衍生自乙烯, X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸(丙烯酸共聚物), Y 衍生自选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体, 其中所述烷基具有 1~8 个碳原子, 或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物, 其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~约 30 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%, 其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐; 以及

[0036] (c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物, 其选自: (1) 含乙烯均聚物和 / 或共聚物; (2) 含硅聚合物。

[0037] 本发明改进了先前所描述的由丙烯酸共聚物 / 有机酸的共混物得到的膜的 OPV。已发现, 当含乙烯共聚物(既非丙烯酸共聚物又非离聚物)与中和的酸共聚物 / 有机酸共混物共混时, 可产生协同效应, 尤其是 OPV 方面的协同效应。已发现, 含乙烯共聚物的包括, 即使在降低 E/X/Y 三元共聚物的水平下, 也可提高 OPV。也就是说, 包含乙烯与 α, β -烯键式不饱和羧酸的中和的聚合物 / 有机酸共混物及含乙烯共聚物的共混物可提供大于 10,000 cc/m²/24hr 的 OTR。除了提高本发明膜的 OTR 外, 本发明的乙烯共聚物共混物还有良好的隔湿性能, 相对于类似的共混物(其中不存在含乙烯共聚物), 改善了可加工性。

[0038] 这些共混组合物提供的膜或膜结构具有改进的透氧性、良好的可成形性和结构强度, 可用来包装要求透气膜的食品, 例如盒装(case ready)肉、鱼、香肠、新鲜产品等。

[0039] 发明详述

[0040] 除非另有说明, 所有的百分比、份数、比值等均以重量计。另外, 在以范围、优选范围或一系列较高优选值和较低优先值的形式给出数量、浓度或者其它值或参数时, 应理解为, 特别揭示由任何上限值或较高优选值与任何下限值或较低优选值组成的所有范围, 不管所述范围是否各别公开。除非另有说明, 本文列举数值范围时, 所述范围有意包括其端点, 以及该范围内的所有整数和分数。无意将本发明的范围限制到定义范围时所列举的具体值。将组分表示为位于以 0 起始的范围中时, 这样的组分为任选组分(即, 它可以存在或可以不存在)。

[0041] 本文所用的短语“内面”、“内层”或“最内层”指薄膜或包装织物(web)与被包装物品接触的面或层, 而短语“外面”或“外层”指薄膜或包装织物不直接与被包装物品接触的面, 其在包装形成后提供包装的外表面。

[0042] 可根据本发明进行包装的易腐烂物品包括肉、鱼、禽或新鲜蔬菜, 以及其它易腐烂

物品。本文所描述的膜具有高透氧性和低透湿性的综合性能。这样的膜特别适于包装在无氧气氛中易变质,及/或因脱水而变质,或者需要透氧性以保持新鲜度及新鲜外观的易腐烂食品。

[0043] 有机酸和盐

[0044] 本发明中所使用的有机酸为脂肪族单官能(饱和、不饱和或多不饱和的)有机酸,特别是碳原子数少于36的那些酸。还可以使用这些有机酸的盐。有机酸盐优选为镁盐或钙盐,但可以使用其它盐,只要其它盐的浓度不抵消本发明膜的透氧性能。其它盐可以是任何碱土金属盐,例如包括钡盐或锶盐。

[0045] 虽然有机酸(和盐)在与酸共聚物或离聚物熔融共混时具有低挥发性可能是有用的,但已发现,当对共混物进行高度(特别是接近或达到100%)中和时,挥发性不是限制因素。因此,在本发明的实践中可使用较低碳含量的有机酸。但是可优选所述有机酸(或盐)是非挥发性的和非迁移性的。非挥发性的意思是在用来熔融共混本文所述的酸共聚物的温度范围内不挥发。非迁移性的意思是在正常贮存条件(室温)下,有机酸不晶析到聚合物的表面。如本文所述,添加的酸有效修正离子形态学和/或从乙烯/ $C_{3-8}\alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸共聚物或其离聚物中去除乙烯的结晶性。特别有用的有机酸包括具有4~34个碳原子的酸,更优选 $C_6 \sim C_{26}$ 酸,甚至更优选 $C_6 \sim C_{22}$ 酸。本发明实践中可使用的有机酸包括但不限于己酸、辛酸、癸酸、棕榈酸、月桂酸、硬脂酸、异硬脂酸、山萘酸、芥酸、油酸和亚油酸,及其混合物。更优选地,可方便地使用天然衍生有机脂肪酸,例如棕榈酸、硬脂酸、油酸、山萘酸及其混合物。就还原(reducing)膜的感官性能而言,可优选饱和有机酸。可优选硬脂酸。

[0046] 可特别优选饱和的支链有机酸以提供较大的透氧性。支链饱和酸中,特别优选异硬脂酸。普通技术人员能理解,本文预期的任何有机酸的混合物可提供从单独的有机酸组分的性能中预期或期望的性能。

[0047] 任选的抗氧化剂添加剂可用来改善本发明中所用的有机酸和乙烯共聚物的共混物的感官性能(例如减少气味或味道)。当有机酸为不饱和酸时,抗氧化剂可以是优选的。抗氧化剂的可得商品为Ciba Geigy Inc. (Tarrytown, New York) 的Irganox(商品名称)。例如,可以在共混物中加入酚类抗氧化剂(如IRGANOXE201, CAS号为10191-41-0)或其衍生物。IRGANOX 1010是另一种适用于本发明的抗氧化剂。因此,本发明提供了包装和包装食品,其中如上定义的(a)、(b)和(c)的共混物进一步包含抗氧化剂。

[0048] 酸共聚物/离聚物

[0049] 本发明中用来制备离聚物的酸共聚物优选为“直接”酸共聚物。它们优选为 α 烯烃(特别是乙烯), $C_{3-8}\alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸(特别是丙烯酸和甲基丙烯酸)的共聚物。它们可任选地含有能破坏结晶性的第三单体。

[0050] 酸共聚物可描述为E/X/Y共聚物,其中E为乙烯,X为 α, β -烯键式不饱和羧酸,Y为共聚单体。X的存在量为聚合物的3~35重量%(优选为4~25重量%,更优选为5~20重量%);Y的存在量为聚合物的0~35重量%(优选为1~35重量%,更优选为4~25重量%)。值得注意的是E/X二聚物,其中Y占E/X/Y共聚物的0重量%。

[0051] 合适的第三共聚单体为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的单体,其中所述烷基具有1~8个碳原子。优选的丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯是其中烷基具有1~

4 个碳原子的那些酯,更优选的是其中烷基具有 3 ~ 4 个碳原子的那些酯。

[0052] 由于发生单体-聚合物相分离,难以在连续聚合器中制备高酸(X)含量的乙烯酸共聚物。可以通过以下方式避免该难题:采用美国专利 No. 5,028,674 中描述“共溶剂技术”,或者采用比酸含量较低的共聚物的制备压力稍高的压力。

[0053] 具体的酸共聚物包括但不限于:乙烯/(甲基)丙烯酸二聚物;乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸正丁酯三元共聚物;乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸异丁酯三元共聚物;乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸甲酯三元共聚物;和乙烯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸乙酯三元共聚物。

[0054] 本文所用的“(甲基)丙烯酸”是简称,应理解为“甲基丙烯酸和/或丙烯酸”,即,单独的甲基丙烯酸、单独的丙烯酸或两者的混合物。

[0055] 本文有用的离聚物可以是“改性的”或“未改性的”离聚物。通过中和酸共聚物,从该酸共聚物得到本发明中使用的未改性的可熔融加工的离聚物(即,未与有机酸组分共混的可熔融加工的离聚物)。它们包括部分中和的酸共聚物(特别是乙烯/(甲基)丙烯酸共聚物)。可以将未改性的离聚物中和至任意程度,只要不形成没有有用物理性质的难加工(即,不能熔融加工)的聚合物即可。

[0056] 可将本文所述的与有机酸共混合的离聚物(改性离聚物)中和至任意程度,特别中和至高于 70% 的程度。就本发明而言,通过加入中和目标量的酸共聚物中的酸部分和共混物中的有机酸所计算的化学计算量的阳离子源,可得到高中和度(超过 70%)(以下称为“%标称中和度(nominal neutralization)”或“标称中和(nominally neutralized)”)。因此,在共混物中要有足够可用的阳离子,从而总体而言,达到所指出的标称中和度。

[0057] 在任何情况下,本文有用的离聚物基本由钙和/或镁中和的离聚物组成。对于水分限制和高透氧性,优选钙和/或镁离聚物组合物,但可存在其它阳离子,只要所述其它阳离子的浓度不升高至使所得膜的透氧度降至低于约 10,000(cc/m²)(日)(atm)的水平。用于制备本发明的高透氧共混物的其它阳离子包括锂、钠、钾或锌,或者这些阳离子的组合。在某些情况下,发现使用钙可能优于使用镁,或者相反。本领域普通技术人员可针对给定的情况确定哪种是优选的。

[0058] 脂肪酸改性的离聚物共混物

[0059] 可按照以下步骤对本文所述共混物的组分(a)和(b)进行中和:

[0060] (1) 将乙烯 α , β -烯键式不饱和 C₃₋₈ 羧酸共聚物和/或其离聚物与一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族单官能饱和或不饱和有机酸或所述有机酸的盐熔融共混,并同时或随后

[0061] (2) 加入足量的阳离子源以提高所有酸部分(包括酸共聚物和有机酸中的那些)的中和度至大于约 70%(优选大于约 80%,更优选大于约 90%,甚至更优选大于约 91%至约 100%),注意,所述离聚物组分在步骤(1)中与脂肪族有机酸共混时是可熔融加工的。可将有机酸中和至本文所述范围内的任意特定程度,尽管本文列举了具体定义的端点。本领域技术人员将知道,本文教导或要求保护的任意中和度落入本文提供的教导或现有技术之内。

[0062] 以每 100 重量份乙烯 α , β -烯键式不饱和 C₃₋₈ 羧酸共聚物和/或其离聚物计,所述具有少于 36 个碳原子的脂肪族单官能饱和或不饱和有机酸或所述有机酸的盐的存在量

优选为约 5 ~ 约 150 重量份 (或者为约 25 ~ 约 80 重量份) (pph)。

[0063] 用这种方式中和酸共聚物和有机酸是优选的。在中和所述共聚物和有机酸时使用稀释剂也可以实现对酸共聚物的中和。在中和本发明共聚物时应加小心,从而不损失希望的性能,或在共聚物加工中不存在困难。例如,可以将与有机酸共混的酸共聚物中和至高于 80%,优选高于 90%,更优选至约 100%或至 100%标称中和,而不会像被中和至高于 80%的非本发明的酸共聚物那样丧失熔融加工性。

[0064] 可以通过任何适当方式,使酸共聚物或未改性的可熔融加工的离聚物与有机酸或盐熔融共混。例如,可将固体组分混合以得到各组分的非均匀固相 (non-homogeneous solid phase) 混合物,然后可将各组分在挤出机中熔融共混。

[0065] 可通过本领域已知的方法中和可熔融加工的酸共聚物 / 有机酸或盐共混物。例如,可使用 Werner & Pfleiderer 双螺杆挤出机同时对酸共聚物和有机酸进行中和。

[0066] 根据共聚物或三元共聚物的酸含量,可按照本发明提供的教导,确定控制可加工性的有机酸水平。一般而言 (无理论约束),当共聚物或三元共聚物的主链中的酸含量较高时,为了得到与酸含量相对较低的共聚物相似的熔融指数,需要提高有机酸的百分量。

[0067] 含乙烯聚合物和共聚物

[0068] 上述高度中和的有机酸和乙烯酸共聚物 (离聚物) 与作为组分 (c) 的至少一种其它聚合物共混,所述至少一种其它聚合物选自乙烯共聚物和 / 或均聚物和 / 或含硅聚合物和共聚物。

[0069] 合适的含乙烯聚合物和共聚物包括聚乙烯均聚物和共聚物,其包括支化聚乙烯,例如低密度聚乙烯 (LDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE)、茂金属催化聚乙烯 (mPE)、乙烯丙烯共聚物、三元乙丙橡胶 (EPDM); 以及由乙烯和至少一种选自 (甲基) 丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、CO、马来酸酐和马来酸衍生物的极性共聚单体共聚合得到的乙烯共聚物。

[0070] 可通过各种方法制备对本文所述组合物有用的聚乙烯 (缩写为 PE) 均聚物和共聚物,例如但不限于:众所周知的 Ziegler-Natta 催化剂聚合 (例如参见美国专利 No. 4, 076, 698 和美国专利 No. 3, 645, 992), 茂金属催化聚合, Versipol 催化聚合以及自由基聚合。可以溶液相加工、气相加工等形式进行聚合。

[0071] 适用于本发明的聚乙烯的密度为约 0.850g/cc ~ 约 0.970g/cc, 优选为约 0.850g/cc ~ 约 0.930g/cc, 更优选为约 0.850g/cc ~ 约 0.910g/cc。本文所用的线型聚乙烯可结合 (incorporate) α 烯烃共聚单体 (例如丁烯、己烯或辛烯) 以使其密度降至落入所述密度范围内。例如,用作组分 (c) 的共聚物可包含乙烯和至少一种第二 α 烯烃的共聚物作为主要部分 (以重量计)。所述第二 α 烯烃可以选自具有 3 ~ 约 20 个碳原子的 α 烯烃,其在共聚物中的存在量为至多约 20 重量%。优选的第二 α 烯烃包括:例如丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十四烯、1-十八烯。共聚物可通过乙烯与两种或更多种选自丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和 4-甲基-1-戊烯的其它 α 烯烃聚合得到。本文还考虑使用两种或更多种这些乙烯 α 烯烃共聚物的共混物。所述共聚物可以是包含至少一个双键的乙烯 / 丙烯弹性体。

[0072] 合适的含乙烯共聚物为市售商品,例如可得自 ExxonMobil (Exact® 3035) 或

DuPont Dow Elastomers (Engage® 8450)。不受理论约束,在本发明的实践中可关注茂金属催化聚乙烯 (mPE),因为 mPE 本质上为线型结构,且具有狭窄的分子量分布。茂金属技术能够制备较低密度聚乙烯,其具有高柔性和低结晶性,透氧性良好,这是本发明组分 (c) 所希望的性能。

[0073] 本发明膜中使用的 mPE 可以是诸如本领域公知的任何聚乙烯,只要透氧性足够高以提供预期的膜及膜结构应用所需要的必要透气性。茂金属催化聚乙烯的密度优选低于 0.91g/cc,其中在 23°C 和 50% 相对湿度下的标准化透氧值 (OPV) 将大于约 12,400cc-mil/m²·日·atm。可任选地将该 mPE 与其它低结晶性聚烯烃或无定形聚乙烯 (例如低密度聚乙烯 (LDPE); 线型低密度聚乙烯 (LLDPE); 其它 mPE 等) 共混,只要膜保留了相当高的透氧性即可。

[0074] 例如在美国专利 No. 5,272,236、5,278,272、5,507,475、5,264,405 和 5,240,894 中描述了茂金属技术。

[0075] 含有少量二烯烃组分 (例如丁二烯、降冰片二烯、己二烯和异戊二烯) 通常也是合适的。诸如三元乙丙橡胶 (EPDM) 也是合适的。

[0076] 乙烯与极性共聚单体的共聚物也适于本发明共混物。适于在本文合适的共聚物中使用的极性共聚单体包括 (甲基) 丙烯酸烷基酯。术语“(甲基) 丙烯酸酯”是“甲基丙烯酸酯和 / 或丙烯酸酯”的简称。术语“乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物”是由乙烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚合得到的共聚物的简称。适于在本发明实践中使用的 (甲基) 丙烯酸烷基酯选自包含具有 1 ~ 8 个碳原子的烷基的 (甲基) 丙烯酸烷基酯。

[0077] 适用于本文的丙烯酸烷基酯的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯。乙烯 / 丙烯酸甲酯 (EMA) 是乙烯 (E) 与丙烯酸甲酯 (MA) 的共聚物的简称。乙烯 / 丙烯酸乙酯 (EEA) 是乙烯 (E) 与丙烯酸乙酯 (EA) 的共聚物的简称。乙烯 / 丙烯酸丁酯 (EBA) 是乙烯 (E) 与丙烯酸丁酯 (BA) 的共聚物的简称。

[0078] 结合进入本发明乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的 (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚单体的相对量可以宽泛变化,从共聚物总量的百分之几至高达 45 重量% 或者甚至更高。相似地,所述烷基可以是甲基或具有至多 8 个碳原子的任何烷基。最优选地, (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚单体中的烷基为甲基、乙基或正丁基。

[0079] 优选地,以乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物计, (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚单体的浓度范围为 5 ~ 45 重量%,优选为 10 ~ 35 重量%,更优选为 10 ~ 28 重量%。

[0080] (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的有益使用量为约 5 ~ 约 50 重量%。优选地, (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的存在量为约 10 ~ 约 35 重量%。甚至更优选地, (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的存在量为约 15 ~ 约 30 重量%。

[0081] 另一种实施方案中,共混物的组分 (c) 为乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物。原则上,结合进入乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物的乙酸乙烯酯共聚单体的相对量可以宽泛变化,从共聚物总量的百分之几至高达 40 重量% 或者甚至更高。

[0082] 乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物中乙酸乙烯酯单元的含量优选为 2 ~ 40 重量%,特别优选为 6 ~ 30 重量%。根据 ASTM D-1238 测定的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物的熔体流动速率优选为约 0.1 ~ 约 40g/10 分钟,特别优选为约 0.3 ~ 约 30g/10 分钟。可通过本领域已知的方法对本文所述共混物中用作第三组分的含乙烯共聚物进行改性,包括用不饱和羧酸或

其衍生物（如马来酸酐或马来酸）进行改性。

[0083] 本发明的多层膜中可使用两种或更多种不同的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物的混合物来代替单一共聚物，只要共聚单体含量的平均值落入上述范围内即可。在本发明共混物中使用两种或更多种恰当选择的乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物时，可得到特别有用的性质。

[0084] 可通过聚合物领域熟知的方法，使用高压反应釜或管式反应器制备乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物。可在高压反应釜中进行连续共聚合：将乙烯、丙烯酸烷基酯以及任选的溶剂（例如甲醇）（见美国专利 No. 5, 028, 674）连同引发剂一起连续投入搅拌的高压反应釜（其类型公开于美国专利 No. 2, 897, 183 中）。

[0085] 适于本文使用的乙烯共聚物可通过任何方法制备，包括常规方法（例如通过管式反应器或通过高压反应釜）和非常规方法。从管式反应器得到的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物是在管式反应器等中的高压高温下制备的，其中通过有意识地沿着管式反应器内的反应流动途径 (reaction flow path) 引入单体来缓和或部分补偿各个乙烯和丙烯酸烷基酯共聚单体的不同反应动力学的固有后果。可从 DuPont 购买得到此类共聚物。通过高压釜工艺制备的乙烯 / 丙烯酸烷基酯共聚物可以从例如 Exxon/Mobil 和 / 或 AtoChem 购得。如熔体指数所测定的，适合在本发明实践中使用的乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的分子量可以大幅变化。希望的特定熔体指数可取决于旨在为特定包装膜提供需要的透氧性和结构性能的有机酸 / 乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的共混物所寻求的性能平衡。

[0086] 就本发明而言，本发明的组分 (c) 可考虑为各种组分的混合物，包括多种具体共聚物的混合物，只要不损害或否定共混物的期望用途即可。例如，在本发明的范围内，考虑将例如具有各种熔体指数或具有不同烷基的乙烯 - (甲基) 丙烯酸烷基酯用作混合物，以达到本文组分 (c) 的预期功能。

[0087] 含硅聚合物

[0088] 含硅聚合物和 / 或共聚物（含硅聚合物）也适合用作组分 (C) 物质。含硅聚合物的例子包括乙烯 - 乙烯基硅烷共聚物、聚硅氧烷和硅橡胶。

[0089] 通过乙烯与乙烯基硅烷的聚合，或通过聚乙烯与乙烯基硅烷的挤出机接枝可在高压反应釜中制备乙烯 - 乙烯基硅烷共聚物。反应釜制备的共聚物为高支化低密度物质。接枝共聚物可从任何聚乙烯均聚物或共聚物制备，使得性能变化更大。乙烯 - 乙烯基硅烷共聚物可购自 PolyOne。聚硅氧烷（例如聚二甲基硅氧烷）适合在本文使用，可购自 Akzo Nobel。

[0090] 具有甲基和乙烯基及 / 或甲基、乙烯基苯基和 / 或氟取代基的组合的硅橡胶适合在本文使用。硅橡胶弹性体可得自 Dow Corning。

[0091] 可按照以下步骤制备本发明的可熔融加工的、高度中和的酸改性的离聚物共混物：

[0092] (a) 将乙烯 α , β -烯键式不饱和 C_{3-8} 羧酸共聚物和 / 或其离聚物与一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族单官能饱和或不饱和有机酸或所述有机酸的盐熔融共混，所述共聚物和 / 或其离聚物未被中和至使它们变得难加工（不可熔融加工）的程度，并同时或随后

[0093] (b) 加入足量的阳离子源以将所有酸部分（包括酸共聚物和有机酸中的那些）的中和度提高至大于约 70%（优选大于约 80%，优选大于约 90%，更优选接近 100%，甚至更

优选为 100%)，

[0094] (c) 加入含乙烯聚合物和 / 或含硅聚合物。

[0095] 通过本领域已知任何的方式, 可将组分 (c) 的额外聚合物与本发明的改性酸共聚物共混物熔融共混。所有的组分可以同时、顺序和 / 或按次序和 / 或任何可得到本发明共混物的方式进行共混。例如, 可以继有机酸或盐对酸共聚物或离聚物进行改性 (混合及中和) 之后共混组分 (c) 物质, 即, 在连续熔融混合机 (例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机) 中的下游共混组分 (c) 物质。

[0096] 本发明的有机酸改性的离聚物共混物可用来制备单层或多层膜结构。

[0097] 多层膜

[0098] 除了其在本发明的有机酸改性的离聚物共混组合物中的用途外, 含乙烯聚合物或离聚物还可用作本发明多层膜的层。注意, 除了具有本申请别处所描述的高透氧性外, 适用于本发明实践的单层膜或多层膜还应具备此类膜的设计用途所需的必要强度。

[0099] 多层膜的透氧率以下列方式与各层的厚度及渗透率相关:

[0100]

$$\frac{1}{OPV_{\text{包装}}} = \frac{x_1}{OPV_1} + \frac{x_2}{OPV_2} + \dots \quad (1)$$

[0101] 其中, $OPV_{\text{包装}}$ 为标准化成 1 密耳的包装的渗透率, OPV_1 为层 1 的渗透率, OPV_2 为层 2 的透渗率, x_1 为构成层 1 的膜厚度分数, x_2 为构成层 2 的膜厚度分数。

[0102] 通过使用式 (1), 感兴趣的实践者可发现高渗透材料与渗透性较差的材料的组合可达到本申请希望的渗透率要求, 同时保持希望的强度及可成形性能。

[0103] 例如, 包含标准离聚物和本发明有机酸改性的离聚物共混组合物的两层膜 (例如实施例 3) 具有以下所示的透氧值:

[0104] $OPV_{\text{离聚物}} = 5422 \text{ cc-mil/m}^2\text{-天}$

[0105] $OPV_{\text{实施例 3}} = 43,200 \text{ cc-mil/m}^2\text{-天}$ 。

[0106] 使用式 (1), 可测定具有不同层比的两层膜的渗透率。表 B 中报告了渗透率的例子。

[0107] 表 B

[0108]

$X_{\text{离聚物}}$	$X_{\text{实施例 3}}$	$OPV_{\text{包装}}$
0	1	43,200
0.2	0.8	18,049
0.4	0.6	11,407
0.6	0.4	8,339
0.8	0.2	6,571
1	0	5,422

[0109] 通过组合标准离聚物表层和有机酸改性的离聚物共混物层可得到本发明的高渗透性多层膜。例如, 可用厚度为膜总厚度的 0.475 倍的离聚物层与厚度为膜总厚度的 0.525

倍的有机酸改性的离聚物共混物层来制备 OPV 为 $10,000\text{cc-mil/m}^2$ -天的两层膜。可用厚度为膜总厚度的 0.525 倍的有机酸改性的离聚物共混物内层与两个厚度各为膜总厚度的 0.2375 倍的离聚物外层来制备具有相同 OPV 的三层结构。因此,使用本文所描述的多层膜可得到用于包装诸如盒装肉的具有充分结构性能(例如可可成形性、刚度和耐穿刺性)的高透氧膜。

[0110] 结果,如本文所述,高度中和的离聚物、有机酸和含乙烯共聚物(例如乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物)的共混物因其具有 3~6(或更多)倍于标准离聚物的渗透性,而使具有所需高渗透性能的多层结构的设计具有高得多的灵活性。例如,由本发明的有机酸改性的离聚物共混物得到的膜的透氧值(OPV,标准化至 1 密耳厚度)为大于 $10,000\text{mil-cc/m}^2$ -天,或者大于 $15,000\text{mil-cc/m}^2$ -天,或者大于 $20,000\text{mil-cc/m}^2$ -天,或者大于 $25,000\text{mil-cc/m}^2$ -天,或者大于 $30,000\text{mil-cc/m}^2$ -天,或者大于 $35,000\text{mil-cc/m}^2$ -天。

[0111] 可以预见本发明的各种实施方案,只要至少一个膜层包含如本文所述的有机酸改性的离聚物混合物,至少另一层包含适于本文使用的其它材料。各种组合不限于本文提供或描述的实施例。本领域普通技术人员根据本文提供的教导能够构建合适的膜结构。

[0112] 本发明的一种具体实施方案提供一种可透氧的多层聚合物膜,其包含:

[0113] (i) 至少一个聚合物层,其基本由如上所述的有机酸改性的离聚物共混组合物组成;以及

[0114] (ii) 至少一个另外的聚合物层,其基本由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物组成。

[0115] 该实施方案优选包含三个聚合物层,其中两个外层均基本由(ii)的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物组成,中间层基本由(i)的有机酸改性的离聚物共混物组成。

[0116] 本发明的另一种具体实施方案提供一种可透氧的多层聚合物膜,其包含:

[0117] (i) 至少一个聚合物层,其基本由如上所述的有机酸改性的离聚物共混组合物组成;以及

[0118] (ii) 至少一个另外的聚合物层,其基本由乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

[0119] 本发明的又一种具体实施方案提供一种可透氧的多层聚合物膜,其包含:

[0120] (i) 至少一个聚合物层,其基本由如上所述的有机酸改性的离聚物共混组合物组成;以及

[0121] (ii) 至少一个另外的聚合物层,其基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯或密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯与低密度聚乙烯的共聚物组成。

[0122] 该实施方案优选包含三个聚合物层,其中两个外层均基本由(ii)的茂金属催化聚乙烯或茂金属催化聚乙烯共混物组成,中间层基本由(i)的有机酸改性的离聚物共混物组成。

[0123] 本发明的再一种实施方案提供一种可透氧的多层聚合物膜,其包含:

[0124] (i) 至少一个聚合物层,其基本由如上所述的有机酸改性的离聚物共混组合物组成;以及

[0125] (ii) 至少一个另外的聚合物层,其基本由以下物质组成:E/X/Y 共聚物,其中 E 衍生自乙烯,X 衍生自至少一种 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸,Y 衍生自软化共聚单体,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~35 重量%,Y 占所述

E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%，且其中 0% ~ 90% 的酸被中和。

[0126] 该实施方案优选包含三个聚合物层，其中两个外层均基本由 (ii) 的离聚物组成，中间层基本由 (i) 的有机酸改性的离聚物共混组合合物组成。

[0127] 另外的具体实施方案包括具有至少包含三个不同层的膜，其中的一层基本由有机酸改性的离聚物共混组合合物组成。

[0128] 因此，本发明的一种具体实施方案提供一种可透氧的多层聚合物膜，其包含：

[0129] (i) 至少一个聚合物层，其基本由如上所述的有机酸改性的离聚物共混组合合物组成；以及

[0130] (ii) 至少一个聚合物层，其基本由以下物质组成：E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸，Y 衍生自共聚单体，或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物，其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3 ~ 35 重量%，Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%，且其中约 0% ~ 约 90% 的酸被中和；以及

[0131] (iii) 至少一个另外的聚合物层，其基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯或密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯与低密度聚乙烯的共聚物组成。

[0132] 本发明的另一种具体实施方案提供一种可透氧的多层聚合物膜，其包含：

[0133] (i) 至少一个聚合物层，其基本由如上所述的有机酸改性的离聚物共混组合合物组成；以及

[0134] (ii) 至少一个聚合物层，其基本由以下物质组成：E/X/Y 共聚物，其中 E 衍生自乙烯，X 衍生自至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸，Y 衍生自软化共聚单体，或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物，其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3 ~ 35 重量%，Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%，且其中约 0% ~ 约 90% 的酸被中和；以及

[0135] (iii) 至少一个另外的聚合物层，其基本由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物或乙烯和 (甲基) 丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

[0136] 在一些多层膜中，可优选的是，有机酸改性的离聚物共混组合合物包含相同于在至少一个额外层中所使用的含乙烯聚合物。

[0137] 根据多层膜的各层的厚度和组成，此类膜的透氧率 (OTRs) 为大于 8,000cc/m²-天，或者大于 10,000cc/m²-天，或者大于 15,000cc/m²-天，或者大于 20,000cc/m²-天，或者大于 25,000cc/m²-天，或者大于 30,000cc/m²-天，或者大于 35,000cc/m²-天。

[0138] 提供以下实施例以更全面地论述，并进一步说明本发明的各个方面和特点。因而，该展示旨在进一步说明本发明的区别和优点，但并非进行不适当地限制。

实施例

[0139] 由以下列举的材料制备流延薄膜，以说明与膜层相关的提高的透氧率，所述膜层包含离聚物、有机酸和乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的高度中和共混物。在 23℃ 和 50% 相对湿度下，用 Mocon Ox-tram® 2/21 测定各流延薄膜的透氧值 (OPV)。将所得的数据表示为 1 密耳厚度 (mil-cc/m²/24 小时) 的标准化透氧率，如下表 1 所示。结果表明，离聚物、有机酸和乙烯 / (甲基) 丙烯酸烷基酯共聚物的高度中和共混物的膜的透氧值为包含标准离聚物的膜的六倍。

[0140] 所用的材料

- [0141] 离聚物-1:用 Mg 部分中和的 E/15% MAA 二聚物,其 MI 为 0.75。
- [0142] 离聚物-2:用 Mg 部分中和的 E/23.5% nBA/9% MAA 三元共聚物,其 MI 为 0.95。
- [0143] 离聚物-3:用 Na 部分中和的 E/10% MAA 二聚物,其 MI 为 1.3。
- [0144] EMA-1:E/24% MA 二聚物,其 MI 为 2。
- [0145] EMA-2:E/24% MA 二聚物,其 MI 为 20。
- [0146] EBA-1:E/27% nBA 二聚物,其 MI 为 4。
- [0147] EMAA-1:E/15% 甲基丙烯酸二聚物,其 MI 为 60。
- [0148] NA-1:包含 50 重量% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的中和剂,其共混于由 E/5% MAA 二聚物 (MI 为 500) 组成的聚合物载体中。
- [0149] NA-2:包含 50 重量% $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的中和剂,其共混于 E/nBA/AA 三元共聚物的聚合物载体中。
- [0150] EVA-1:E/28% 乙酸乙烯酯二聚物,其 MI 为 2。
- [0151] EBAAA-1:E/12.5nBA/10.5AA 三元共聚物,其 MI 为 60。
- [0152] EBAMAA-1:E/23.5% nBA/9% MAA 三元共聚物,其 MI 为 200。
- [0153] 表 1
- [0154]

实施例	树脂 1 (重量 %)	树脂 2 (重量 %)	树脂 3 (重量 %)	有机酸盐 (重量 %)	中和剂 (w 重量%)	OPV
1	离聚物-1 (51.1)	EMA-2 (13.02)	EMAA-1 (11.84)	硬脂酸镁 (22.04)	NA-1 (2.0)	20541
2	离聚物-1 (52.36)	EMA-2 (13.2)	EMAA-1 (10)	硬脂酸镁 (22.45)	NA-1 (1.99)	35600
3	离聚物-1 (54.5)	EMA-2 (4.87)	EMA-1 (14.6)	硬脂酸镁 (23.36)	NA-1 (2.68)	43200
4	离聚物-2 (49)	EBA-1 (30)	无	硬脂酸镁 (21)	无	24390
5	离聚物-2 (56)	EBA-1 (20)	无	硬脂酸镁 (24)	无	23850
6	离聚物-2 (63)	EBA-1 (10)	无	硬脂酸镁 (27)	无	21000
7	EBAMAA-1 (47.35)	EBA-1 (29)	无	硬脂酸镁 (20.3)	NA-2 (3.35)	29460
8	EBAMAA-1 (53.89)	EBA-1 (19.2)	无	硬脂酸镁 (23.1)	NA-2 (3.81)	28630
9	EBAMAA-1 (60.34)	EBA-1 (9.55)	无	硬脂酸镁 (25.85)	NA-2 (4.26)	29795
10	EBAMAA-1 (57.8)	EBA-1 (28.9)	无	硬脂酸镁 (13.5)	NA-2 (3.8)	30860
11	EBAMAA-1 (61.27)	EBA-1 (19.1)	无	硬脂酸镁 (15.3)	NA-2 (4.33)	30420
12	EBAMAA-1 (68.56)	EBA-1 (9.5)	无	硬脂酸镁 (17.1)	NA-2 (4.84)	32620
13	离聚物-1 (58.18)	EMA-2 (14.67)	无	硬脂酸镁 (24.94)	NA-1 (2.21)	--
14	离聚物-1 (55.27)	EMA-2 (13.94)	EMAA-1 (5)	硬脂酸镁 (23.69)	NA-1 (2.1)	38606
C1	离聚物-3 (100)	无	无	无	无	7070
C2	离聚物-2 (80)	无	无	硬脂酸镁 (20)	无	19,090
C3	离聚物-2 (70)	无	无	硬脂酸镁 (35)	无	20,990
C4	离聚物-2 (90)	无	无	硬脂酸镁 (10)	无	19,360

[0155] 实施例 15

[0156] 在 Brampton 吹塑薄膜线上制备共挤出二层薄膜,其包含一个 EVA-1 层,标称 1 密耳厚,以及一个标称 2 密耳厚的层,其包含 95 重量%实施例 13 的树脂和 5 重量%EMAA-1 的共混物。操作参数如下所示:

[0157]

	挤出机X 温度 (°C)	挤出机 Y 温度 (°C)	挤出机Z 温度 (°C)	口模温度 (°C)
区 1	175	175	175	215
区 2	190	200	200	215
区 3	205	215	215	215
区 4	215	215	215	215
区 5	215	--	--	
树脂	EVA-1	实施例 13 + EMAA-1	实施例13 + EMAA-1	
厚度设置 (mil)	0.97	0.94	0.94	3.0 ± .25

[0158] 线速度 :15 英尺 / 分钟 ;

[0159] 吹胀比 :3 : 1 ;

[0160] 平折尺寸 :8 英寸

[0161] 所得膜的最终结构为 1.0mil 的 EVA-1 和 2.25mil 的实施例 13+EMAA-1。其具有优异的可成形性,良好的密封性(用 EVA-1 层作为密封层),OTR 为 6318cc/m² 天 atm。

[0162] 实施例 16

[0163] 在吹塑薄膜线上制备包含 1.6mil 厚的实施例 3 层和 0.4mil 厚的比较例 1 层的共挤出两层膜。OTR 计算值为 10,680cc/m² 天 atm。

[0164] 实施例 17

[0165] 制备包含实施例 15 的膜的两张织物和新鲜大麻哈鱼或比目鱼片的包装。在标准真空密封包装机上将鱼片置于膜的一张织物上,另一张织物盖在鱼上并压在第一张织物上。抽真空,在 200° F 下密封两张织物,循环时间为 15 秒。可成形性和密封强度为良好至优异。

[0166] 实施例 18

[0167] 使用实施例 15 所用方法的相似方法,由实施例 16 的膜制备包装。

[0168] 这样,对本发明进行了一定程度的详细描述和说明,应了解以下权利要求书不受此限制,而是提供了与权利要求的每一要素的措辞及其等价物相当的范围。

[0169] 本发明涉及以下技术方案;

[0170] 1. 一种得自共混物的单片膜,所述共混物包含:

[0171] (a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族单官能有机酸或其盐;

[0172] (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为至少一种 C₃ ~ C₈ α, β - 烯键式不饱和羧酸, Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体,其中所述烷基具有 1 ~ 8 个碳原子,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3 ~ 约 30 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%,且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐;以及

[0173] (c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物,其选自含乙烯的共聚物,该含乙烯的共聚物由乙烯和至少一种共聚单体共聚合得到,所述共聚单体选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、CO 和马来酸衍生物。

[0174] 2、前述 1 所述的膜,其中所述马来酸衍生物是马来酸酐。

[0175] 3、前述 1 所述的膜,其中所述 (a) 和 (b) 的酸部分为大于约 80% 标称中和。

[0176] 4、前述 3 所述的膜,其中所述金属盐基本由钙和 / 或镁阳离子组成。

- [0177] 5、前述 4 所述的膜,其中所述 (a) 和 (b) 的酸部分被大于约 90% 标称中和。
- [0178] 6、前述 5 所述的膜,其中所述 (a) 和 (b) 的酸部分被约 91%~约 100% 标称中和。
- [0179] 7、前述 6 所述的膜,其中以每 100 重量份 E/X/Y 共聚物或离聚物计,组分 (a) 的有机酸的存在量为约 5~约 150 重量份。
- [0180] 8、前述 7 所述的膜,其中以每 100 重量份 E/X/Y 共聚物或离聚物计,组分 (a) 的有机酸的存在量为约 25~约 80 重量份。
- [0181] 9、前述 8 所述的膜,其中 X 在所述 E/X/Y 共聚物中的存在量为聚合物的约 4~约 25 重量%。
- [0182] 10、前述 9 所述的膜,其中 X 的存在量为 E/X/Y 共聚物的约 5~约 20 重量%。
- [0183] 11、前述 8 所述的膜,其中 Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 重量%。
- [0184] 12、前述 11 所述的膜,其中 Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0.1~35 重量%。
- [0185] 13、前述 12 所述的膜,其中 Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 5~30 重量%。
- [0186] 14、前述 13 所述的膜,其中 Y 为选自(甲基)丙烯酸烷基酯的单体,所述烷基具有 1~6 个碳原子。
- [0187] 15、前述 14 所述的膜,其中 Y 为选自(甲基)丙烯酸烷基酯的单体,所述烷基具有 1~4 个碳原子。
- [0188] 16、前述 1 所述的膜,其中组分 (c) 的含乙烯共聚物包含乙酸乙烯酯或(甲基)丙烯酸烷基酯。
- [0189] 17、一种多层膜,其包含至少一个得自共混物的膜层,所述共混物包含:
- [0190] (a) 一种或多种具有少于 36 个碳原子的脂肪族单官能有机酸或其盐;
- [0191] (b) 至少一种 E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸, Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的共聚单体,其中所述烷基具有 1~8 个碳原子,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~约 30 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%,且其中来自 (a) 与 (b) 的全部酸部分中超过 70% 被中和至相应的金属盐;以及
- [0192] (c) 至少一种另外的聚合物或聚合物的混合物,其选自含乙烯的共聚物,该含乙烯的共聚物由乙烯和至少一种共聚单体共聚合得到,所述共聚单体选自(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、CO 和马来酸衍生物。
- [0193] 18、前述 17 所述的多层膜,其中所述马来酸衍生物是马来酸酐。
- [0194] 19、前述 17 所述的多层膜,其包含至少一个第二膜层,其包含 (a)、(b) 和 (c) 的共混物,所述共混物是与至少第一膜层不同的组合物。
- [0195] 20、前述 17 所述的多层膜,其包含至少一个第二层,其中所述第二层包含以下组分的共混物:
- [0196] (e) 具有少于 36 个碳原子的一种或多种脂肪族单官能有机酸或其盐;
- [0197] (f) 一种或多种 E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯, X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸, Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,其中所述烷基具有 1~8 个碳原子,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~约 35 重量%, Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%,且其中 (e) 与 (f) 的全部酸部分中超过约 70% 被中和。

[0198] 21、前述 17 所述的多层膜,其包含至少一个其它的聚合物层(ii),其基本由一种或多种含乙烯聚合物组成。

[0199] 22、前述 21 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)的一种或多种含乙烯聚合物选自:聚乙烯均聚物和共聚物,其包括 LDPE、乙烯丙烯共聚物、三元乙丙橡胶;以及由乙烯和至少一种极性共聚单体共聚合得到的乙烯共聚物,所述极性共聚单体选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯、乙酸乙烯酯、马来酸酐、马来酸、马来酸单酯和 CO,其中含有酸基团的共聚物任选地被至少部分中和。

[0200] 23、前述 22 所述的多层膜,其中所述 LDPE 是 LLDPE、ULDPE 或 VLDPE。

[0201] 24、前述 23 所述的多层膜,其中所述 VLDPE 是 mPE。

[0202] 25、前述 22 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)包含接枝共聚物。

[0203] 26、前述 22 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物组成。

[0204] 27、前述 26 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层基本由乙烯/乙酸乙烯酯共聚物组成。

[0205] 28、前述 22 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

[0206] 29、前述 22 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层各自基本由乙烯和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

[0207] 30、前述 21 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯组成;或基本由共混物组成,所述共混物是低密度聚乙烯与密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯的共混物。

[0208] 31、前述 30 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯组成;或基本由共混物组成,所述共混物是低密度聚乙烯与密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯的共混物。

[0209] 32、前述 21 所述的多层膜,其中所述其它的聚合物层(ii)基本由以下物质组成:E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯,X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸,Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~35 重量%,Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%,且其中 X 中约 0%~约 90%的酸被中和。

[0210] 33、前述 32 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中外层基本由所述其它的聚合物层(ii)的离聚物组成。

[0211] 34、前述 21 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中所述至少一个其它的聚合物层(ii)基本由以下物质组成:E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯,X 为至少一种 $C_3 \sim C_8 \alpha, \beta$ -烯键式不饱和羧酸,Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3~35 重量%,Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0~约 35 重量%,且其中约 0%~约 90%的 X 中的酸被中和;以及至少一个另外的聚合物层(iii),其基本由密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯组成,或基本由共混物组成,所述共混物是低密度聚乙烯与密度小于 0.91g/cc 的茂金属催化聚乙烯的共混物。

[0212] 35、前述 21 所述的多层膜,其包含至少三个聚合物层,其中所述至少一个其它的聚合物层 (ii) 基本由以下物质组成:E/X/Y 共聚物,其中 E 为乙烯,X 为至少一种 $C_3 \sim C_8$ α , β -烯键式不饱和羧酸,Y 为选自丙烯酸烷基酯和甲基丙烯酸烷基酯的软化共聚单体,或者所述 E/X/Y 共聚物的离聚物,其中 X 占所述 E/X/Y 共聚物的约 3 ~ 35 重量%,Y 占所述 E/X/Y 共聚物的 0 ~ 约 35 重量%,且其中 X 中约 0% ~ 约 90% 的羧酸被中和;以及至少一个另外的聚合物层 (iii),其基本由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物或乙烯与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物组成。

[0213] 36、一种包装,其包含前述 1 所述的膜。

[0214] 37、一种包装,其包含前述 17 所述的膜。