

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08K 5/00

C08K 3/36

B32B 27/18 B65D 81/24

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97194442.3

[45] 授权公告日 2002 年 9 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1090201C

[22] 申请日 1997.3.7

[21] 申请号 97194442.3

[30] 优先权

[32] 1996.3.7 [33] US [31] 08/612,360

[32] 1997.3.7 [33] US [31] 812,637

[86] 国际申请 PCT/US97/03526 1997.3.7

[87] 国际公布 WO97/32924 英 1997.9.12

[85] 进入国家阶段日期 1998.11.6

[73] 专利权人 克里奥瓦克公司

地址 美国南卡罗莱纳州

[72] 发明人 T·A·布林卡 F·B·埃德瓦德斯

N·R·米兰达 D·V·斯佩尔

J·A·托马斯

[56] 参考文献

EP638487A1 1995.2.15 B65D81/34

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

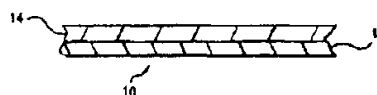
代理人 王景朝 杨厚昌

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图页数 2 页

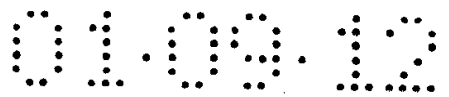
[54] 发明名称 包装薄膜中的沸石

[57] 摘要

一种制件包括氧清除剂和沸石。该制件能够具有例如薄膜或封合化合物的形式。由该制件能够制造用于放置氧敏物品例如食品的包装。沸石减少由氧清除反应过程中所引起的气味迁移。一种制造具有减少的氧清除反应副产物迁移的制件的方法,包括形成包含氧清除剂和沸石的物件;并将所说的物件暴露于光化辐照下。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 具有至少一层的薄膜, 含有氧清除剂和沸石, 其中所述氧清除剂包括一种选自下列的材料:

- 5 i) 除烯属不饱和烃和一种过渡金属元素催化剂之外的可氧化的化合物,
- ii) 烯属不饱和烃和一种过渡金属元素催化剂,
- iii) 抗坏血酸,
- iv) 异抗坏血酸,
- 10 v) 含有过渡金属催化剂的抗坏血酸, 该催化剂包括过渡金属元素的单纯金属或盐, 或化合物, 或配合物或螯合物;
- vi) 一种多羧酸、水杨酸、聚酰胺的过渡金属配合物或螯合物;
- vii) 一种还原形式的醌、光可还原的染料、或具有 UV 光谱吸收性的羰基化合物, 和
- 15 viii) 单宁。

2. 多层膜, 它含有:

- a) 一层包含氧清除剂的层; 和
- b) 一层包含沸石的层,

其中所述氧清除剂含有选自下列的材料:

- 20 i) 除烯属不饱和烃和一种过渡金属元素催化剂之外的可氧化的化合物,
- ii) 烯属不饱和烃和一种过渡金属元素催化剂,
- iii) 抗坏血酸,
- 25 iv) 异抗坏血酸,
- v) 含有过渡金属催化剂的抗坏血酸, 该催化剂包括过渡金属元素的单纯金属或盐, 或化合物, 或配合物或螯合物;
- vi) 一种多羧酸、水杨酸、聚酰胺的过渡金属配合物或螯合

物;

vii) 一种还原形式的醌、光可还原的染料、或具有 UV 光谱吸收性的羰基化合物, 和

viii) 单宁。

5 3. 权利要求 1 或 2 的膜, 其中所述沸石选自微孔结晶的铝硅酸盐和微孔结晶的铝磷酸盐。

4. 权利要求 1 或 2 的薄膜, 其中所述沸石包括合成沸石。

5. 前述权利要求任何一项的薄膜, 还包括氧阻挡层。

10 6. 权利要求 5 的薄膜, 其中所述氧阻挡层含有选自下列的材料:

a) 乙烯/乙烯醇共聚物,

b) 亚乙烯基二氯共聚物,

c) 聚酯,

d) 聚酰胺,

15 e) 金属, 和

f) 二氧化硅涂料。

7. 前述权利要求任何一项的膜, 还包括防误用层。

8. 前述权利要求任何一项的膜, 还包括热封合层。

20 9. 前述权利要求任何一项的膜, 还包括中间粘合剂层, 该层的放置方式为下列中的任何一种: (i) 被置于防误用层与氧阻挡层之间, (ii) 氧阻挡层与氧清除剂层之间, (iii) 氧清除剂层与包含沸石的层之间, 或(iv) 包含沸石的层与可热封合层之间。

10. 前述权利要求任何一项的膜, 其中所述薄膜是交联的。

11. 前述权利要求任何一项的膜, 其中所述薄膜是取向的。

25 12. 前述权利要求任何一项的膜, 其中所述薄膜是可热收缩的。

13. 前述权利要求任何一项的膜, 其中所述氧清除剂包括烯属不饱和烃聚合物和过渡金属催化剂。

14. 多层膜, 包括

i) 含有氧阻挡材料的第一层;

ii) 含有烯属聚合物或共聚物的第二层;

5 iii) 含有氧清除剂的第三层, 所述氧清除剂含有烯属不饱和烃聚合物和过渡金属催化剂;

iv) 含有沸石的第四层;

其中所述第二层和第三层被置于第一层和第四层之间, 第二层被置于第一层和第三层之间。

10 15. 权利要求 14 的膜, 还包括如此放置的热封合层第五层, 以使得第四层位于第三层和第五层之间。

16. 包装, 含有包于前述权利要求任何一项的膜中的氧敏感物品。

17. 制备权利要求 1-5 中任何一项的膜的方法, 其中通过将所述膜暴露于光化辐照下而使该膜的氧清除性能活化。

15 18. 权利要求 17 的方法, 其中所述光化辐照为紫外光。

说明书

包装薄膜中的沸石

5 发明领域

本发明一般涉及用于清除氧清除反应的副产物的组合物、物件与方法。

发明背景

10 众所周知，限制氧敏性产品在氧中的暴露能保持与提高产物的质量与“储存期”。在食品包装工业中，已经研究出几种调整氧暴露的方法。

这些方法包括改进包装物内部环境的改进的大气包装（MAP）；气体冲洗；真空包装；真空包装与使用隔氧的包装材料；等等。隔氧薄膜和层压材料减少或延迟氧从外部环境渗透到包装的内部。

15 近年来正在使用的另一种方法是全“活性包装”（“active packaging”）。在包装的腔或内部包含氧清除剂是活性包装的一种形式。一般说，这样的氧清除剂是处于含有组合物的小香袋的形式，所说的组合物通过化学反应清除氧。一种类型的小香袋含有氧化的铁组合物，另一种类型的小香袋含有在颗粒吸附剂上的不饱和脂肪酸盐。还有一种类型的小香袋含有金属/聚酰胺配合物。

20 小香袋的一个缺点是需要另外的包装作业以便将小香袋添加到每一包装中。由于使用某些小香袋而引起的另一个缺点在于在包装内要求某些大气条件（例如，高湿度、低CO₂含量），以便以适当的速率发生清除。

25 限制在氧中暴露的另一种方法包括涉及将氧清除剂掺入到包装结构本身。这会在整个包装中达到更均匀的清除效果。限制空气在包装内循环也许是特别重要的。此外，这样的掺入能提供一种拦截与清除当其通过包装壁（此处称之为“活性的氧阻挡层”）而穿入的氧的方法，由此而在整个包装中保持最低可能的氧含量。

30 一种制备清除氧壁的尝试包括掺入无机粉末和/或盐。然而，这些粉末和/或盐的掺入会引起壁的透明度和机械性能例如撕裂强度的下降。此外，这些化合物还会引起加工困难，特别是在制造薄膜或在薄膜结构的薄层时。更有甚者，含有这些化合物的壁的清除率是不适于某些商业上清

除氧的应用，例如，其中使用小香袋的那些应用。

另一些的努力是针对将金属催化剂-聚酰胺氧清除体系掺入到包装壁中。然而，此体系并未显示出以商业上合适的速率清除氧。

适用于本发明的商业上使用的薄膜的氧清除剂被公开在美国专利№
5 5350622，而一种引发清除氧的方法被公开在美国专利№5211875 中。此
二份申请的整个内容被编入于此作参考。根据美国专利№5350622，氧清
除剂是由烯属不饱和烃和过渡金属元素化合物催化剂制成的。优选的烯属
不饱和烃既可以是取代的也可以是未取代的。如此处所定义的那样，未取
代的烯属不饱和烃是具有至少一个的脂族的碳-碳双键和包含 100%重量
10 的碳和氢的任何化合物。此处所定义的取代的烯属不饱和烃具有至少一个
的脂族的碳-碳双键和包含 50%~99%重量的碳和氢的烯属不饱和烃。
优选的取代或未取代的烯属不饱和的烃是那些每个分子具有二个或更多个
烯属不饱和基团的化合物。更优选的是，它是具有三个或更多个烯属不饱
和基团和重均分子量等于或大于 1000 的聚合物。

15 未取代的烯属不饱和烃的优选例包括，但并不限于，二烯聚合物例如
聚异戊二烯，（例如，反式-聚异戊二烯）及其共聚物，顺式和反式的 1,4-
聚丁二烯、1,2-聚丁二烯（它们被定义为具有大于或等于 50%的 1,2-微结
构）及其共聚物例如苯乙烯-丁二烯共聚物。这样的烃类还包括聚合物例
如五聚物、八聚物、和通过环烯烃复分解制备的其他的聚合物；二烯低聚
20 物例如角鲨烯；和由二环戊二烯、降冰片二烯、5-亚乙基二烯-2-降冰片烯、
5-乙烯基-2-降冰片烯、4-乙烯基环己烯、或其他含有多于一个碳-碳双键
（共轭或非共轭的）的单体制备的具有不饱和度的其他聚合物和共聚物。

25 优选的取代的烯属不饱和烃包括，但并不限于，具有含氧部份的取代
的烯属不饱和烃例如酯、羧酸、醛、醚、酮、醇、过氧化物、和/或氢过
氧化物。这样烃的具体例子包括，但并不限于，缩聚物例如由含碳-碳双
键的单体衍生的聚酯，和不饱和脂肪酸例如油酸、蓖麻油酸、脱水蓖麻油
酸、和亚油酸及其衍生物，例如酯。这样的烃还包括由（甲基）丙烯酸（甲
基）烯丙酯衍生的聚合物或共聚物。适用的清除氧聚合物能通过反式酯化
30 作用来制造。这样的聚合物被公开在 WO 95/02616 中，此处将其全文编
入作参考。所用的组合物还可以包括二种或更多种的上述的取代的或未取
代的烯属不饱和烃的混合物。虽然重均分子量为 1000 或以上的被优选，但

是具有低分子量的烯属不饱和烃也是可用的，只要它是与成膜聚合物相掺合的或与聚合物的掺合物相掺合的。

显然，在室温下适于形成固体透明层的烯属不饱和烃被优选用作上述的包装物品中的氧清除剂。对透明度是必不可少的大多数场合来说，优选的层至少允许透过 50% 的可见光。

当制造本发明的透明的氧清除层时，1,2-聚丁二烯特别被优选用于室温的场合。例如，1,2-聚丁二烯能显示出类似于聚乙烯的透明度、机械性能和加工特性。此外，还发现此聚合物甚至在其大部份或全部的清除氧能力（oxygen capacity）被消耗之后和甚至当存在很少或不存稀释树脂的情况下仍能保持其透明度与机械的整体性。更有甚者，1,2-聚丁二烯显示较高的清除氧能力并且，一旦它开始清除氧的话，它还显示出较高的清除率。

当需要在低温下清除氧时，1,4-聚丁二烯，以及苯乙烯与丁二烯的共聚物，和苯乙烯与异戊二烯的共聚物特别被优选。这样的组合物被公开在 1994 年 5 月 10 日授予给 Speer 等人的美国专利 No 5310497 中，此处将其全文编入供参考。在许多情况下，将上述的聚合物与乙烯的聚合物或共聚物相掺合也许是理想的。

可在本发明中结合使用的其他的氧清除剂被公开在美国专利 No 5075362（Hofeldt 等人）、5106886（Hofeldt 等人）、5204389（Hofeldt 等人）、和 5227411（Hofeldt 等人）中，此处将上述专利文献的全文编入作参考。这些氧清除剂包括抗坏血酸或异抗坏血酸或它们相互的或与亚硫酸盐（通常为亚硫酸钠）的混合物。

可结合本发明使用的还有的其他氧清除剂被公开在 PCT 专利出版物 WO91/17044（Zapata industries）和 WO94/09084（Aquanautics Corporation）中，二者均以全文被引入于此作参考文献。这些氧清除剂包括具有过渡金属元素催化剂的抗坏血酸，该催化剂是过渡金属元素的单纯的金属或盐或化合物，或配合物或螯合物；或多羧酸或水杨酸或聚胺的过渡金属元素的配合物或螯合物，还可非强制地具有还原剂例如抗坏血酸，此处过渡金属元素的配合物或螯合物主要起清除氧的组分作用。

能与本发明一起使用的还有一些的氧清除剂被公开在 PCT 专利出版物 WO94/12590（Commonwealth Scientific and Industrial Research

Organisation) 中, 此处将其全文引入作参考文献。这些氧清除剂包括至少一种的可还原的有机化合物, 该化合物在预定的条件下被还原, 还原形式的化合物是可被分子氧氧化的, 其中有机化合物的还原与随后氧化的发生并不取决于过渡金属元素催化剂的存在与否。可还原的有机化合物优选为醌、光还原的染料、或在 UV 光谱中具有吸收性的羰基化合物。

5 亚硫酸盐、亚硫酸的碱金属盐、单宁也被考虑作为氧清除化合物。

如上面所指出的那样, 烯属不饱和烃是与过渡金属元素催化剂相混合的。尽管不受任何特定理论的束缚, 但本发明人等观察到, 适用的金属催化剂是那些能在至少二种的氧化态之间容易互变的金属催化剂。参见 Sheldon, R.A. 与 Kochi, J.K. 的 有机金属化合物的金属-催化氧化 ("Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds" Academic Press, New York 1981)。

最好, 催化剂为过渡金属元素盐的形式, 而金属选自元素周期表的第一、二或三过渡系列。适用的金属包括, 但并不限于, 锰 II 或 III、铁 15 II 或 III、钴 II 或 III、镍 II 或 III、铜 I 或 II、铈 II, III 或 IV、和钒 II 或 III。当被引入时金属的氧化态并不一定是活性形式的氧化态。金属优选为铁、镍或铜, 更优选为锰和最优选为钴。对金属适用的相反离子包括, 但并不限于, 氯化物、乙酸盐、硬脂酸盐、棕榈酸盐、辛酸盐、亚油酸盐、树脂酸盐、2-乙基己酸盐、新癸酸盐、油酸盐或环烷酸盐。特别优选的盐 20 包括 2-乙基己酸钴 (II) 和新癸酸钴 (III)。金属盐还可以是离聚物, 在此情况下使用聚合物的相反离子。这样的相反离子在本技术领域是众所周知的。

烯属不饱和烃与过渡金属元素催化剂还能够与一种或多种的聚合物稀释剂, 例如热塑性聚合物混合使用, 热塑性聚合物一般被用来形成塑料 25 包装物件中的薄膜层。在制造某些包装物件时众所周知的热固性聚合物还可被用作聚合物稀释剂。

可被用作稀释剂的聚合物包括, 但并不限于, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚乙烯、低或甚低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、和乙烯共聚物例如乙烯-乙酸 30 乙烯酯、乙烯-(甲基)丙烯酸烷酯、乙烯-甲基丙烯酸和乙烯-甲基丙烯酸离聚物。还可使用不同稀释剂的掺合物。然而, 如上面所指出的那样,

聚合物稀释剂的选择主要取决于被制造的物件与最终的用途。这样的选择因素是本技术领域中所熟知的。

另外的添加剂还可被包含在组合物中以赋予被制造的具体物件以理想的性质。这样的添加剂包括，但并不一定限于，填料、颜料、染料、抗
5 氧剂、稳定剂、加工助剂、增塑剂、阻燃剂、消雾剂、等等。

上面列举的组分的混合优选是通过在范围为 $50^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 的温度下熔融掺合来实现的。然而，还可使用另一些方式例如先使用溶剂接着进行蒸发来实现。掺合之后紧接进行成品的成型或预成型或进行用于后来的生
10 产成品的包装物件的原料或母料的成型。

尽管这些工艺在包装应用中提供很大的潜在可能性，但是现已发现氧清除结构有时会产生影响被包装材料的味道与气味（即，器官感觉性）
15 的反应副产物，或产生食品管理问题。这些副产物可能包括酸、醛或酮。

本发明人等已发现，此问题能够通过使用沸石（例如亲有机物沸石）而被减少，所述的沸石吸收引起气味的反应副产物。沸石能被掺入到包括
20 氧清除层的多层薄膜或容器的一层或多层的膜中。然而，本技术领域的普通熟练人员将会容易地认识到，本发明能被用于产生副产物例如酸、醛、和酮的任何的氧清除系统中。

定义

此处的“薄膜”（F）意指薄膜、层压制品、片材、基料、涂层、或
25 能被用于包装的类似产品。

“沸石”在此处是指分子筛，它包括具有骨架结构的铝磷酸盐和铝硅酸盐，骨架结构封闭被大离子和 / 或水分子所充填的腔，它们二者具有相当大的允许离子交换和可逆脱水的运动自由度。此骨架还可含有其他的阳离子例如 Mn、Ti、Co、和 Fe。这样的材料的例子是钛硅酸盐和钛铝
30 硅酸盐分子筛。与无定形材料不同，这些结晶的结构含有离散尺寸的空隙。典型的天然存在的沸石是具有下式的矿物八面沸石：



铵或烷基铵阳离子可被掺入到合成的沸石中，例如， NH_4 、 CH_3NH_4 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$ 、和 $(\text{CH}_3)_4\text{N}$ 。某些沸石具有方钠石结构的连接的截断的八面体（ β -骨格）特征的骨架。许多合成的沸石均是可
35 使用的。

此处所说的“氧清除剂”(OS)和类似物意指组合物、物件、或类似物,它们能够消耗、用尽或与来自给定环境的氧相反应。

此处所说的“光化辐照”等意指任何形式的辐照,诸如紫外辐照或电子束辐照,它们被公开在美国专利№5211875(Speer等人)中。

5 此处所说的“聚合物”和类似物意指均聚物,但还指其共聚物,包括二聚物、三聚物、等等。

此处所说的“乙烯- α -烯烃共聚物”等意指这样的非均相材料如线形低密度聚乙烯(LLDPE)、线形中密度聚乙烯(LMDPE)和甚低密度和超低密度的聚乙烯(VLDPE和ULDPE);和均相聚合物例如金属茂催化的聚合物诸如由Exxon供应的EXACT(TM)材料和由Mitsui Petrochemical Corporation供应的TAFMER(TM)材料。这些材料一般包括乙烯与一种或多种选自 $C_4 \sim C_{10}$ 的 α -烯烃如丁烯-1(即,1-丁烯)、己烯-1、辛烯-1、等等中的共聚用单体的共聚物,其中共聚物的分子包括具有较少侧链支的长链或交联结构。此分子结构是与通常的低或中密度聚

10 乙烯相反的,通常的低或中密度聚乙烯比它们各自的对应物受到更高程度的支化。其他的乙烯/ α -烯烃共聚物,例如长链支化的均相聚乙烯/ α -烯烃共聚物可以从道化学公司以所谓的AFFINITY(TM)树脂名获得,还包括作为在本发明中有用的另一种类型的乙烯/ α -烯烃共聚物。

15

此处所用的术语“聚酰胺”是指沿分子链具有酰胺键的聚合物,并且优选指合成的聚酰胺如尼龙。此外,这样的术语包括二种包含由单体诸如己内酰胺(它们聚合而形成聚酰胺)衍生的重复单元的聚合物,和二种或多种酰胺单体的共聚物,包括尼龙三聚物,一般还指此处所谓的“共聚多酰胺”。

20

此处的“LLDPE”意指线形低密度聚乙烯,它是乙烯/ α -烯烃共聚物。

25

此处的“EVOH”意指乙烯/乙烯基醇共聚物。

此处的“EVA”意指乙烯/乙酸乙烯共聚物。

发明概述

本发明的一个方面,涉及一种包含氧清除剂与沸石的组件。

30 本发明的第二方面,涉及一种其中配置有氧敏性物质的包装物件和容器,所说的容器包括含有氧清除剂与沸石的组件。

本发明的第三方面，涉及一种制造含有被减少的氧清除反应副产物迁移的制件的方法，它包括提供包含氧清除剂和沸石的物件和将该物件暴露于光化辐照下。

附图的简要说明

5 可以参照附图对本发明有进一步的了解，图 1~5 是本发明的薄膜的各种实施方式的示意剖面图。

优选实施方案的说明

10 本发明能被用于各种制件的制造、化合物、物质的组合物、涂料、等等。二种优选的形式是密封化合物和柔软薄膜，二者在包装食品与非食品产品中是有用的。

15 在制造刚性容器市场用的衬垫中使用密封化合物是有已知的。大而宽直径的衬垫通常是使用液态增塑糊制造的。此增塑糊是聚合物颗粒在增塑剂中的高粘性液体悬浮体。在制造金属或塑料的帽、盖、和类似物时，此液态增塑糊被施加到容器例如罐的环口，而带有被施加的增塑糊的容器在固化增塑糊使其成为衬垫的炉中是“流动的”。结果是沿着容器的环口形成衬垫。

类似的衬垫一般被制用于啤酒瓶盖。聚合物熔体通过冷模塑而被施

20 加到瓶盖的整个内表面。PVC 与其他聚合物均被用于此种应用。塑料盖盘通常是通过取衬垫材料带并制成盘，然后将盘插入到塑料盖中而制成的。

在所有的这些应用中，使用氧清除剂和沸石能有利地从容器的内部环境中去除掉氧，同时控制氧清除反应的不希望有的副产物。

25 于是，衬垫包括聚合物组合物、氧清除剂、和沸石。衬垫将金属或塑料的盖或封闭物粘附到刚性或半刚性的容器，由此而将盖或封闭物封合到容器。

现参见图 1，图中所示的多层薄膜具有层 12 和层 14。

图 2 显示具有层 12、14、和 16 的多层薄膜。层 12、14、和 16 优选为聚合物。

30 层 12 包括沸石。优选的材料是美国专利 №4795482 (Gioffre 等人) 中公开的那类分子筛，此处将该文献全文编入作参考。在本发明中还有用的另一种沸石是由 Davison of W.R.Grace & Co.-Conn 供应的沸石。在本

发明中使用的沸石的优选直径为 0.1 - 10 微米、更优选为 0.5 - 3 微米。

层 14 包括氧清除剂，优选为聚合物氧清除剂，更优选为上述材料中的一种。

层 16 包括阻隔氧材料，例如乙烯/乙烯基醇共聚物 (EVOH)、赛伦
5 (偏二氯乙烯共聚物)、聚酯、聚酰胺、金属、硅石涂料、等等。

图 3 显示其中三层薄膜被粘附到第二层薄膜的层压薄膜。层 32、34、
和 36 在功能与组成上分别相应于图 2 中的层 12、14、和 16，而层 38 是
一中间层，中间层 38 能够包括任何的聚合物材料例如聚烯烃、更优选为
10 烯属聚合物如乙烯 / α -烯烃和乙烯 / 不饱和酯共聚物、更优选为乙烯 / 乙
酸乙烯共聚物。层 31 代表传统的粘合剂例如聚氨酯粘合剂。表 6 中的比
较例 2 举例说明了图 3 的层压薄膜。

图 4 显示其中四层薄膜被粘附于第二层薄膜的层压薄膜。层 42、44、
46 和 48 在功能与组成上分别相应于图 3 中的层 32、34、36 和 38。层 49
是最内部的可热封合层，它能够包括任何的聚合物材料例如聚烯烃、更优
15 选为烯属聚合物如乙烯 / α -烯烃和乙烯 / 不饱和酯共聚物，例如，乙烯 /
乙酸乙烯共聚物。层 46 为薄膜结构提供氧阻挡层，并通过传统的粘合剂
41 被粘合到层 48。此粘合剂相应于图 3 的层 31，并且被简单地以粗线表
示。表 6 的实施例 2 和 3 举例说明了图 4 的层压薄膜。

图 5 显示九层的薄膜。表 2 中的实施例 1 与比较例 1 是图 5 的薄膜
20 的例子。

层 57 是一防滥用层，当被用于包装应用时它是薄膜的有用的最外层。

层 54 和 56 在功能与组成上分别与图 2 和 3 的层 14 和 16 相对应，并
分别与图 4 的层 44 和 46 相对应。

层 52、53、58 和 59 包含粘合剂。该粘合剂优选为聚合物的粘合剂、
25 更优选为酸或酸酐-接枝的聚烯烃。此外，这些层能够包含沸石。

层 55 包含耐热材料。耐热材料可以是任何适用的聚合物材料，优选
为聚酰胺聚合物例如尼龙 6，或聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯。

层 51 包含可热封合的材料。可热封合的材料可以是任何适用的聚合
物材料，优选为烯烃聚合物例如烯属聚合物，更优选为乙烯 / α -烯烃共聚
30 物。此外，层 51 还能包含沸石。

通过参考下面的实施例可对本发明有进一步的了解。表 1 显示被用

于各实施例中的材料，其余各表说明用这些材料制造的薄膜，器官感觉的或迁移的数据来自对其中某些薄膜的测试结果。

表 1

材料	商 品 名	来 源	说 明
PE ₁	Dowlex™3010	Dow	LLDPE, 一种密度为 0.921gm/cc 的 乙烯/1-辛烯共聚物
PE ₂	Dowlex™2244 A	Dow	LLDPE, 一种密度为 0.916gm/cc 的 乙烯/1-辛烯共聚物
PE ₃	Poly-eth 1017	Chevron	低密度聚乙烯
PE ₄	AC-9A	Allied	聚乙烯粉末
AB ₁	10075 ACP Syloid™ 防粘 提浓物	Tecknor Color	89.8%低密度聚乙烯 (Exxon LD 203.48) +10%合成的无定形硅石 (Syloid™ 74X6500, 得自 Davison Chdmical) +0.2%硬脂酸钙
PP ₁	Escorene PP292.E1	Exxon	聚丙烯
Z ₁	10414-12 沸石 提浓物	Colortech	80% LLDPE 和 20% UOPAbscents® 3000 沸石的母料
Z ₂	10414-12 沸石 提浓物	Colortech	80% LLDPE 和 20% UOPAbscents® 2000 沸石的母料
Z ₃	USY 沸石	Grace Davison	沸石
Z ₄	ZSM-5 沸石	Grace Davison	沸石
Z ₅	ZN-1	Grace Davison	沸石
Z ₆	X5297H	Engelhard	硅酸钛沸石
AD ₁	Plexar™ 107	Quantum	酞接枝的 EVA
AD ₂	Adcote 530 和 Coreactant 9L23	Morton International	硅烷、异氰酸酯、甘醇、和乙酸烷 酯的混合物
PA ₁	Ultramid™ KR 4407-F	BASF	尼龙 6 (聚己内酰胺)
OB ₁	LC-H 101 BD	Evalca	具有 38 摩尔%乙烯的乙烯/乙烯基



(Irganox 1076)

$OSB_4 = 40\% OS_3 + 58.83\% EV_3 + 1.06\% TC_2 + 0.10\% PI_2 + 0.01\%$ 抗氧化剂

(Irganox 1076)

$ZB_1 = 87\% PE_1 + 10\% AB_1 + 3\% Z_1$

5 $ZB_2 = 90\% PE_2 + 10\% Z_1$

$ZB_3 = 90\% PE_2 + 10\% Z_2$

$ZB_4 = 90\% PE_2 + 6\% PE_3 + 2\% PE_4 + 1\% Z_3 + 1\% Z_4$

$ZB_5 = 80\% PE_2 + 20\% Z_2$

$ZB_6 = 80\% PE_3 + 20\% Z_2$

10 在表 2 中，公开了本发明的九层薄膜结构与比较薄膜。它们的每一种均是通过共挤出各层而制造的。

表 2

例 号	结 构
实施例 1	$PEB_1 / AD_4 / OB_1 / AD_4 / OSB_1 / AD_4 / PA_1 / AD_4 / ZB_2$
比较例 1	$PEB_1 / AD_4 / OB_1 / AD_4 / OSB_1 / AD_4 / PA_1 / AD_4 / PEB_1$

15 九层薄膜的每一层的标的（和大致精确的）厚度（以密耳表示）被示于下。在一般包装应用中层 9 最好形成为与食品或产品相接触层。

层	1 层	2 层	3 层	4 层	5 层	6 层	7 层	8 层	9
	1.35	0.20	0.50	0.20	0.50	0.20	1.00	0.20	1.35

20 对实施例 1 与比较例 1 的薄膜进行食品法迁移试验 (food law migration test) 以评估沸石能否减少可提取物的浓度。根据美国专利 № 5211875 中所公开的方法用紫外光触发薄膜。将薄膜制成 $280cm^2$ 的小袋并用食品模拟物充填。然后将被充填的小袋在 $100^\circ C$ 下蒸 30 分钟并在 $50^\circ C$ 储存 10 天。从小袋中轻轻地倒出食品模拟物并进行分析。表 3 显示潜在的可提取物的清单。表 4 显示相同的可提取物的浓度，此处薄膜是用作为食品模拟物的 8% 乙醇溶液提取的。表 5 显示相同的可提取物的浓度，此处薄膜是用作为食品模拟物的水提取的。在表 4 和 5 中，每种可提取物的浓度

以毫微克/毫升表示。沸石能减少某些能引起规章问题的可提取物的浓度。

表 3

略 称	说 明
E ₁	二苯甲酮
E ₂	氧化三苯膦
E ₃	Permanax™ WSP (抗氧化剂)*
E ₄	硫代二丙酸二月桂酯
E ₅	甲酸甲酯
E ₆	甲酸乙酯
E ₇	甲醇
E ₈	甲醛
E ₉	乙醛
E ₁₀	丙酮
E ₁₁	丙烯醛 (2-丙烯醛)
E ₁₂	丙醛

*E₃ = 2,2'-亚甲基双 (4-乙基-6-(1-甲基环己基) 酚)。

5

表 4

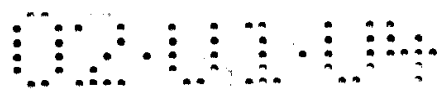
例号	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀
实施例 1	21	21	<10	<5	<600	<300	3310	1400	6700	100
比较例 1	<20	40	<10	<5	<600	<300	2960	1600	7800	80

表 5

例号	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E ₇	E ₈	E ₉	E ₁₀
实施例 1	22	13	<10	<5	<600	<300	<600	320	780	50
比较例 1	21	16	<10	<5	<600	<300	<600	310	730	50

10

在表 6 中, 本发明的二种五层层压物结构和一种比较的四层层压物结构被公开。所述的二种五层层压物结构的每一种是使用传统的粘合剂通过共挤出四层薄膜到第二薄膜 (=层 5) 而制备的。比较结构是使用传统的



粘合剂通过共挤出三层薄膜到第二薄膜 (=层 4) 而制备的。

表 6

例 号	结 构
实施例 2	PE ₂ /ZB ₂ /OSB ₂ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
实施例 3	PE ₂ /ZB ₃ / OSB ₂ / EV ₂ //AD ₂ //F ₁
比较例 2	PE ₂ /OSB ₂ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

5 本发明的层压物结构的每一层的标的 (和大致精确的) 厚度 (以密耳表示) 是:

层 1	层 2	层 3	层 4	粘合剂	层 5
0.20	0.20	0.50	1.00	(最小量)	0.50

比较的层压物结构的每一层的标的 (和大致精确的) 厚度 (以密耳表示) 是:

层 1	层 2	层 3	粘合剂	层 4
0.40	0.51	1.04	(最小量)	0.50

10 对实施例 2 和 3 的薄膜进行食品法迁移试验以评估沸石能否减少去掉氧化反应的副产物。将它们的效果与比较例 2 的相比较。在表 3 中列出可提取物的清单。用 Miglyol 812 (得自 Hüls America), 一种脂肪食品的模拟物, 提取薄膜的结果被概括于表 7 中。沸石能降低某些可提取物的浓度, 这些可提取物能引起规章限制问题。

表 7

迁移物 (ppb)	比较例 2	实施例 2	实施例 3
E ₉	< Q.L.	< Q.L.	< Q.L.
E ₁₀	< Q.L.	< Q.L.	< Q.L.
E ₁₁	< D.L.	< D.L.	< D.L.
E ₁	980	1000+/-5	875+/-23
E ₈	< D.L.	< D.L.	< D.L.
E12	< D.L.	< D.L.	< D.L.

D.L. = 检测限 = 每百万 (食品当量) 50 份。

Q.L. = 可定量的限度 = 每百万 (食品当量) 150 份。

5 在表 8 中, 根据本发明的三种五层层压物结构和一种比较的五层层压物结构被公开。五层结构的每一种是通过使用传统的粘合剂将共挤出的四层薄膜层压到第二薄膜 (=层 5) 而制成的。

表 8

例 号	结 构
实施例 4	PE ₂ /ZB ₂ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
实施例 5	PE ₂ /ZB ₃ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
实施例 6	PE ₂ /ZB ₄ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁
比较例 3	PE ₂ /PEB ₂ /OSB ₃ /EV ₂ //AD ₂ //F ₁

10 本发明和比较例的层压物结构的每一层的标的 (和大致精确的) 厚度 (以密耳表示) 为:

层 1	层 2	层 3	层 4	粘合剂	层 5
0.15	0.15	0.50	1.00	(最 小 0.50	值)

将切开的火鸡胸脯被储存在由实施例 4、5、6 和比较例 3 的薄膜制成的包装中。品尝专家组测定火鸡片以评估沸石能否降低由氧清除反应的副产物所引起的变味。

15 根据美国专利 № 5211875 中公开的方法用紫外光激发薄膜。在 Multivac® R7000 包装机中将薄膜转变成包装物。Cryovac® T6070B 薄膜被用作包装的底材。在每一包装中含有一片火鸡肉。每一包装用气体气体混合物 (由 99%N₂ 和 1%O₂ 组成) 冲洗。包装被储存在 40℃ 的暗处时间为 7 天。

20 品尝专家组对每片火鸡片的味道评级。级别为从 1~6, 1 表示非常的变味和 6 表示表示未变味。表 11 概括品尝专家组评定的百分比, 他们没有品尝变味 (即, 6 分) 的包装中的火鸡片。在某些情况中, 沸石能大地降低由氧清除反应副产物所引起的变味。

表 11

薄膜	品尝专家组评定的百分比，他们没有品尝变味的包装中的火鸡
7	39%
比较例 4	17%
8	17%
比较例 5	13%

液上气相色谱 (GC) 法被用来测定材料吸收醛的能力。材料 (或者是 6~7 微克的粉末或者是含有 4% 吸收剂的 LLDPE 薄膜的 25 毫米盘) 被放置在液上 GC 管形瓶 (22 毫升) 中，将 2 μ L 的各含有约 0.1% 醛在甲醇中的混合物注入到每一管形瓶中。将管形瓶在 80 $^{\circ}$ C 保温 1 小时并被注入到 GC。表 12 的资料显示每种材料相对于适当的对照物 (没有吸收剂或 LLDPE 盘) 的醛浓度的变化。

10 表 12. 被应试的吸收剂吸收的醛的百分比

试 样	相对于醛对照物的百分变化率				
	丙 醛	戊 醛	己 醛	庚 醛	辛 醛
Z ₅	-77	4	-18	-21	-28
Z ₆	-57	-93	-99	-100	-100
	相对于 LLDPE 对照物的百分变化率				
Z ₄	-95	n/t ^c	-100	-85	n/t
Z ₃	-92	n/t	-77	-100	n/t

n/t 意指未被包括在此次的试验中。

表 12 的数据显示，各种沸石能减少醛的迁移。此外，由于各种材料的特殊性可以看出，材料的掺合物可能是有利的。

15 本发明的薄膜可以是通过包括共挤出、层合、挤出贴面、或电晕粘合的任何的方法制备的，然后可随意地辐照和 / 或取向。本发明的薄膜还可以是交联的。如果需要的话，它们可通过取向或拉幅而被制成可热收缩的，取向率在纵向和 / 或横向为 1:2 ~ 1:9。就收缩的应用而言，它们可被

制成在 90℃ 的任何方向上具有自由收缩率至少为 10%、优选为至少 20%、更优选为至少 30%。

5 本发明的衬垫组合物能通过任何包括，但并不限于，热塑性组合物的挤出复合、增塑糊组合物的惯用的混合装置的惯用的方法来制备。然后本发明的衬垫组合物通过任何惯用的方法，包括，但并不限于冷成型法、插入的盘、通过加压的喷嘴施加液体增塑糊接着在炉中固化，等等而在盖上形成衬垫。

在不背离下面所规定的本发明的范围的前提下，可以作出种种的变化与改进。例如，可以在同一的物品（例如薄膜或密封的化合物）中使用不同沸石的掺合物。在薄膜中，尽管优选在薄膜中使用沸石并且作为包装材料而使沸石比氧清除剂配置于更接近包装的内容物，内容物可以是食物或任何对氧敏感的产品，可以这样来应用使沸石配置于氧清除剂“之外面”，以致使含氧清除剂的层比含沸石的层配置于更接近由薄膜制成的包装的内容物。沸石另外可以被配置于氧清除剂的二面。还有，在同一薄膜内，第一种沸石可被用于第一层，而与第一种沸石不同的第二种沸石能被用于薄膜的另一层中。

在另外的替代方案中，沸石，除了上述的排列外或不是上述的排列，作为氧清除材料能被配置于相同的层中。于是，通过例子，实施例和图的任何的层 14、34、44、和 54 能包括任何合适的层重量百分比的沸石。优选的氧清除剂与沸石的掺合物是这样的以致使在掺合物层中氧清除剂占 95%~99.5%，而沸石占 0.5%~5%。任何合适的聚合物材料能被用于含沸石的薄膜中，并且并不限于此处所列的那些。

25 在本发明的薄膜中所用的沸石的量优选为其所存在的层的 0.1%~5%。这些百分比是基于沸石材料（例如沸石）本身的，如果沸石材料被用作与其他材料例如聚丙烯的母料的话此量可以作出适当的调整。若超过层的 5%的话，薄膜的光学性可能受到某种程度损害，虽然在许多应用中薄膜仍能使用。在光学性并不是包装的决定性特征的最终应用中，例如遮光薄膜或容器的衬垫，能有利地使用更高量的沸石。

30 此处所公开的沸石能与薄膜或涂料一起使用或被用于薄膜或涂料中，或能被掺入到各种其他的清除用载体中或用于其他的用途，例如在另外物体上的层或涂层，或作为瓶盖或衬片，作为粘合剂或非粘合剂插入物，

密封剂，衬垫，纤维材料或其他的插入物，或作为刚性、半-刚性、柔软的容器的非整体的组件。

5

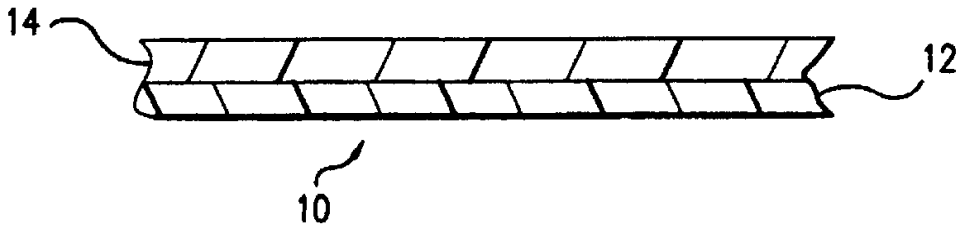


图 1

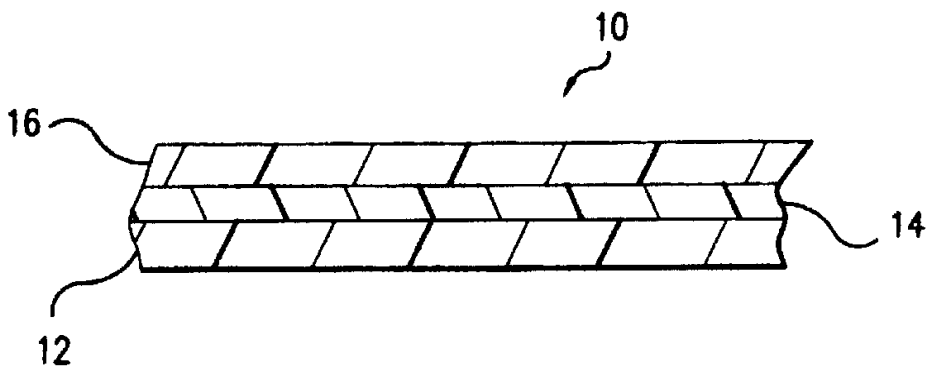


图 2

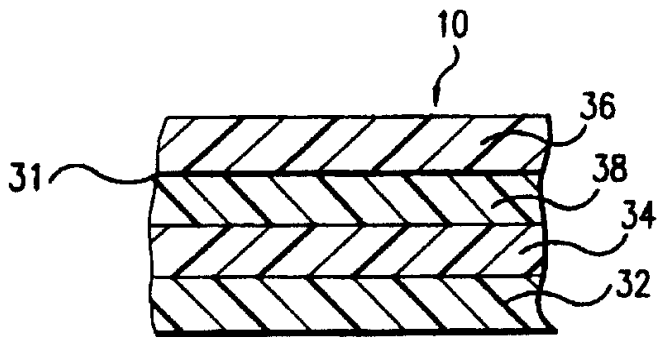


图 3

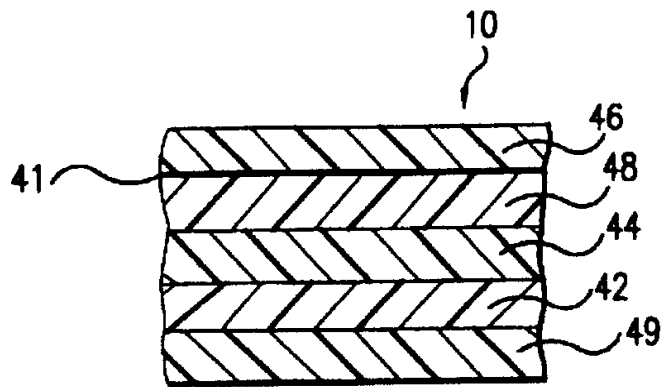


图 4

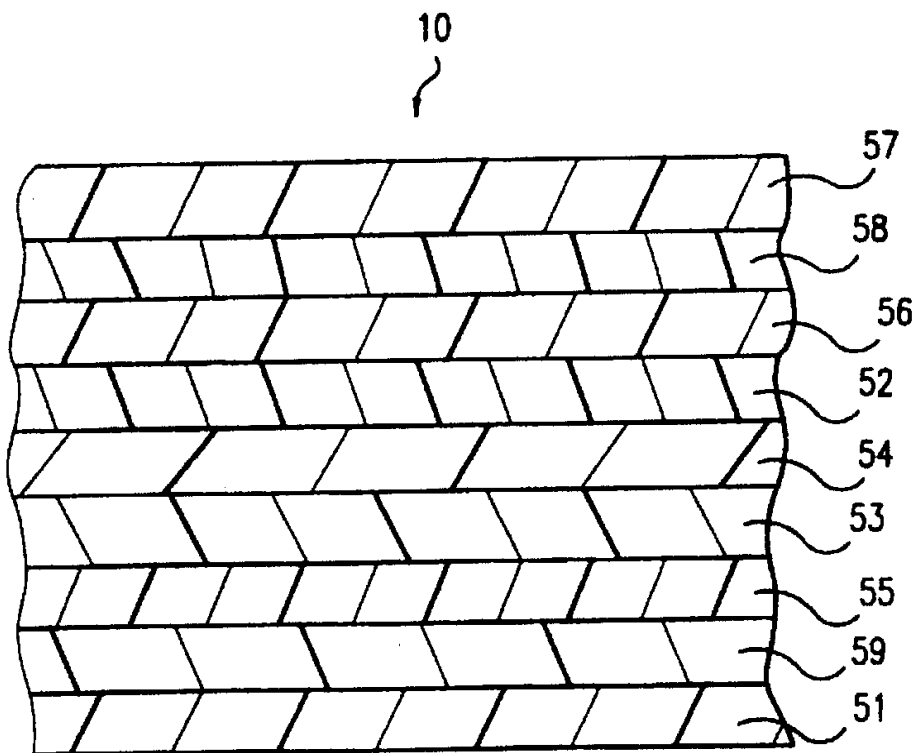


图 5