



(21) 申請案號：103136805 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 24 日
 (51) Int. Cl. : **B32B27/32 (2006.01)** **B32B27/20 (2006.01)**
 (30) 優先權：2013/10/25 美國 61/895,581
 (71) 申請人：陶氏全球科技有限責任公司 (美國) DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (US)
 美國
 (72) 發明人：莎維卓 喬斯 V SAAVEDRA, JOSE V. (US)；帕特 拉傑 M PATEL, RAJEN M.
 (US)；戴古特 傑古林 A DEGROOT, JACQUELYN A. (US)；班薩森 賽利
 BENSASON, SELIM (IE)；林倚劍 LIN, YIJIAN (CN)；史密斯 佩梅拉 Y SMITH,
 PAMELA Y. (US)
 (74) 代理人：惲軼群；陳文郎
 申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 31 頁

(54) 名稱

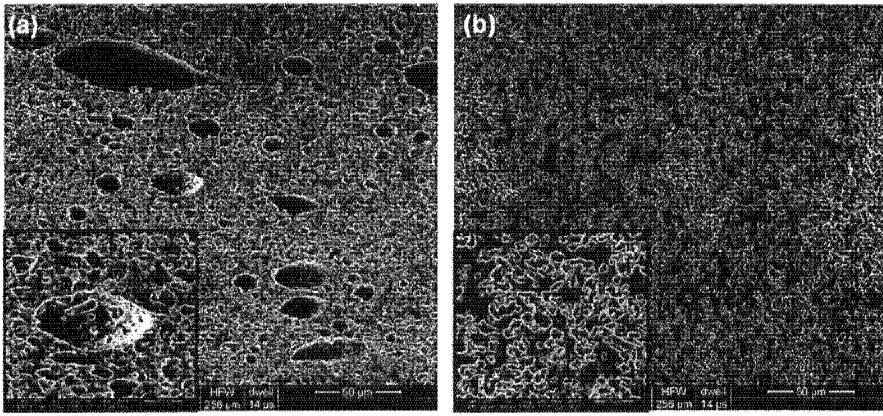
具有經改良之水蒸氣穿透率的以聚烯烴為主之薄膜

POLYOLEFIN BASED FILMS WITH IMPROVED WATER VAPOR TRANSMISSION RATES

(57) 摘要

本發明提供一適於需要高水蒸氣穿透率的應用之薄膜。該薄膜包含一聚烯烴聚合物，以及佔該薄膜之自 1 至 30 重量%的親水聚合物，與佔該薄膜之自 30 至 75 重量%的具有親水表面官能性之填料。

The present invention provides a film suitable for applications requiring high water vapor transmission rates. The film comprises a polyolefin polymer together with from 1 to 30 percent by weight of the film of a hydrophilic polymer and from 30 to 75 percent by weight of the film of a filler having a hydrophilic surface functionality.



a) 試樣1.11 (經塗覆 CaCO_3)、(b) 試樣1.6 (未經塗覆 CaCO_3)之SEM相片

圖 1

'201518098

發明摘要

※ 申請案號：103136805

※ 申請日：103.10.24

※IPC 分類：

B32B 27/32
B32B 27/30
B32B 27/36

【發明名稱】(中文/英文)

具有經改良之水蒸氣穿透率的以聚烯烴為主之薄膜

POLYOLEFIN BASED FILMS WITH IMPROVED WATER VAPOR
TRANSMISSION RATES

【中文】

本發明提供一適於需要高水蒸氣穿透率的應用之薄膜。該薄膜包含一聚烯烴聚合物，以及佔該薄膜之自1至30重量%的親水聚合物，與佔該薄膜之自30至75重量%的具有親水表面官能性之填料。

【英文】

The present invention provides a film suitable for applications requiring high water vapor transmission rates. The film comprises a polyolefin polymer together with from 1 to 30 percent by weight of the film of a hydrophilic polymer and from 30 to 75 percent by weight of the film of a filler having a hydrophilic surface functionality.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有經改良之水蒸氣穿透率的以聚烯烴爲主之薄膜
POLYOLEFIN BASED FILMS WITH IMPROVED WATER
VAPOR TRANSMISSION RATES

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於薄膜，且更特定地，係有關於具有中至高水蒸氣穿透(WVT)速率的以聚烯烴爲主之薄膜。此等薄膜很適於生鮮農產品包裝應用、用於嬰兒尿布或成人失禁產品之透氣性薄膜、透氣性體防護手術衣及其它衛生與醫療應用。其它應用包括用於房屋覆蓋物之透氣性建築營造膜、以及用於防護性衣服或運動服之織物。本調配物技術提供根據各該成份以及膜厚度之WVTR的可調位準。

【先前技術】

發明背景

[0002]水蒸氣可滲透聚烯烴薄膜可用於各種應用。例如爲了幫助消除在水果或其它農產品上之水滴冷凝(其會導致真菌之生長)，需要具有中至高水蒸氣穿透率(“WVTR”)的薄膜。根據應用需求，用於農產品包裝之薄膜應該具有高於50、較佳高於150、且更佳高於300、且最佳高於900克／米²天之WVTR。例如具有至少150克密耳／米²天之WV滲透係數的薄膜允許水份自包裝的完整水果釋放，因而可

制止或消除真菌腐爛。用於此等應用之薄膜厚度典型上為自1至5密耳、較佳至1至3密耳、且更佳1至2密耳。

[0003] 此等包裝薄膜應該亦具有足以承受處理及輸運之嚴苛的韌性，特別是若該薄膜或塗覆物係作為一包裝襯墊時。就貨架陳列而言，該薄膜應該較佳具有良好光學性。良好的光學性質亦允許該農產品可能由該薄膜而被看見，因此讓該消費者看到包裝水果及／或蔬菜的品質及狀態。

[0004] 用於生鮮農產品之現有透氣膜解決方案包括使用低結晶度聚烯烴，例如AFFINITY™聚烯烴塑體。雖然此等解決方案在市場已被接受，但是即便使用具有很低結晶度(例如0.870克／立方厘米(g/cc))之塑體，其等典型上具有30至50克／米²天之WVTR值。使用這些樹脂所製成的薄膜亦傾向於太黏且太具彈性，因此使其等不能實際用於商業用途。

[0005] 可提供液體障壁，但是高水蒸氣穿透率的薄膜亦廣泛用於衛生、醫療、防護衣、及營建市場。拋棄式衛生及醫療應用，諸如嬰兒尿布、成人失禁用品、及透氣屏障手術用罩衣，需要成本有效性的解決方案才能得到高WVTR。根據該應用及試驗方法，據稱典型的透氣性位準之範圍係自500至20,000克／米²-天。

[0006] 透氣建築覆蓋物經設計以在建造期間保護一結構體的內部免於環境要素(諸如雨、風及塵)的影響，且在該建築的壽命期間抵擋水經由該建築牆壁自外部滲透進來。然而，其等亦必需具水蒸氣可滲透性。詳細地說，水份聚

集在一建築結構體內會形成黴菌及黴病，其會導致該建築之美觀或結構的損害，且代表對建築物居住者的健康危害。因此，水蒸氣必需可滲透經過該材料以使該結構體內之水份減至最少。對這些應用而言，典型的透氣性位準範圍據稱係自50至600克／米²-天。

[0007]將填料(例如CaCO₃)添加入聚乙烯的步驟亦業經用以製造含高WVTR之水份透氣膜，但是需要一定向後方法，諸如機械方向定向，或使用交叉指狀或交纏輥(亦稱爲“環軋輥”)以在該等填料顆粒周圍產生孔蝕(見，例如WO 2007081548或WO1998004397)。在此等薄膜內之增強的水份滲透性係爲微孔性形態之結果。此等薄膜普遍用於尿布及成人失禁背層膜之衛生應用以及醫療應用，諸如可透氣，但是液體不能滲透的手術用罩衣，且就厚度範圍自0.2至1.5密耳的薄膜而言，根據CaCO₃之位準及拉伸力，可產生大於500且至高20000克／米²-天之WVTR。就衛生應用而言，較佳爲具有自0.2至0.6密耳之厚度的薄膜。

[0008]由於在該定向方法進行期間，該等薄膜會撕裂的特性，或由於於一缺陷部位之針孔，所以該定向方法會導致增加的殘餘物。爲了防止流體洩漏通過該障壁透氣膜，衛生及醫療應用不需要針孔。如在公開案” The Role of Calcium Carbonate in Microporous Film Applications by Deeba Ansara, Allison Calhoun, and Paul Merriman, PMA124PL, November 2001,”內所述，[典型上]係使用經硬脂酸塗覆的CaCO₃以使自由流動的CaCO₃更容易處理，化合、

並分散在該聚合物內。本塗覆物可形成疏水顆粒。該定向方法可產生其中該聚合物可自該等碳酸鈣顆粒分離的微孔隙。

[0009]當經由擠壓塗覆法施加自裝填 CaCO_3 之聚烯烴化合物所產生的透氣塗膜至一基材(諸如非織造物或織物)時，會產生另外的問題。由於係直接施加該聚合物塗覆物至該非織造物或織造織物，所以其會因為該織物而變得具尺寸約束性，且典型上不能經拉伸或定向至獲得微孔隙化及所形成的微孔性所需之位準。因此，較佳在一非織造物表面上產生一透氣塗覆物且不需要拉伸或定向。

[0010]亦可使用具有本質上較高位準之水份滲透性的聚合物以獲得高WVTR位準。這些聚合物典型上具有顯示高水蒸氣滲透性的親水官能基。例如在水果包裝應用上已使用聚醯胺(尼龍)薄膜。這些薄膜的確可提供高WVTR值(~ 300 克/米²-天)以及韌性與良好的光學性質，但是與聚烯烴比較，其等更昂貴且傾向於更難加工。而且，為了得到合適的氧穿透性，聚醯胺薄膜需要微穿孔，因為聚醯胺為氧之良好障壁。其等亦會吸收水份且可經水份浸透，根據濕度會形成具有可變滲透性的薄膜。因此，在大體積生鮮農產品包裝應用上，尼龍薄膜並不具經濟可行性(成本有效性)。

[0011]使薄膜得到高WVTR之其它親水聚合物為熱塑性聚胺甲酸酯、聚醚酯及聚醚醯胺之多嵌段共聚物、及水溶性聚合物，例如聚乙烯醇及聚(環氧乙烷)，亦稱為於較低

分子量下的聚(乙二醇)。與聚醯胺的情況類似，就所欲應用而言，這些材料通常過份昂貴。此外，這些聚合物之部份的水溶性對於以純形式使用其等的步驟產生問題。

[0012]因此，仍有需要可在習知吹製、錄製及擠壓塗膜生產線上製造具改良 WVTR 之成本有效性薄膜，且不需要進行產生微孔性的定向後步驟。

【發明內容】

發明概要

[0013]本發明提供一適於需要高水蒸氣穿透率之應用的薄膜。該薄膜包含一聚烯烴聚合物，以及佔該薄膜之自1至30重量%的親水聚合物及佔該薄膜之自30至75重量%之具有一親水表面官能性的填料。就本發明而言，"親水性"聚合物可被定義為含可參與和水產生氫鍵結之極性或游離官能基的聚合物。可使用漢生氏溶度參數 (Hansen's solubility parameter) 以測定用於本發明之目的之合適性，其中大於 $18\text{MPa}^{1/2}$ 之漢生氏溶度參數 "S" 被認為適用。漢生氏溶度參數之製表提供在以下參考資料內：Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook by Charles M. Hansen, CRC Press, 1999。

[0014]就本發明而言，具有一親水表面官能性之填料為經由位於該表面之官能基的親水性而對水具有親和力的微粒型無機或有機填料。用於塑膠之一般填料主要具親水性，其例外為少數填料，例如滑石，其具親油性。在某些應用中，用於本發明之該等填料可較佳具有 60° 或較小，較佳 20°

或較小，更佳 0° ，或更正確地，低於用於本方法之最低可檢測限值之水接觸角(如藉由ASTM D7334所測量)。使用可減少該親水性之塗覆物或偶合劑進行之表面處理法會損害該親水聚合物對該填料表面之親和力，且，因此並非所欲。

[0015]本發明該等薄膜可具有150微米(6密耳)或更小的厚度。

【圖式簡單說明】

[0016]圖1為一組用於a)試樣1.11(具有經塗覆 CaCO_3) (b)試樣1.6(不具有未經塗覆的 CaCO_3)之掃描式電子顯微術顯微照片。

【實施方式】

詳細說明

[0017]如文中使用之該名詞“聚合物”係指藉聚合不論是相同或不同類型的單體而製成的聚合物化合物。該通用名詞因此涵蓋通常用以指自僅一類型之單體所製成的聚合物，亦即“均聚物”、以及指自2或多種不同單體所製成的聚合物，亦即“共聚物”。

[0018]“聚乙烯”應該意指含大於50重量%業經衍生自乙烯單體之單元的聚合物。其包括聚乙烯均聚物或共聚物(其意指衍生自2或多種共單體之單元)。本項技藝內已知的一般聚乙烯形式包括低密度聚乙烯(LDPE)；直鏈低密度聚乙烯(LLDPE)；超低密度聚乙烯(ULDPE)；很低密度聚乙烯(VLDPE)；單部位催化之直鏈低密度聚乙烯，其兼包括直鏈及實質上直鏈低密度樹脂(間-LLDPE)；及高密度聚乙烯

(HDPE)。這些聚乙烯材料通常在本項技藝中係已知；然而，以下說明文可助於瞭解這些不同聚乙烯樹脂之部份間的差異。

[0019]該名詞”LDPE”亦可指”高壓力乙烯聚合物”或”高分支化聚乙烯”，且被定義為意指該聚合物係在熱壓器或管式反應器內於高於14,500psi(100兆帕(MPa))之壓力下，經由使用自由基起始劑(諸如過氧化物)而部份或完全均聚合或共聚合的聚合物(見，例如美國專利US 4,599,392，其併入本案以為參考資料)。LDPE樹脂典型上具有一在0.916至0.940克／立方厘米範圍內之密度。

[0020]該名詞”LLDPE”兼包括使用傳統的齊格勒-納他(Ziegler-Natta)催化劑系統，以及單一位置催化劑(諸如茂金屬)所製成的樹脂(有時稱為”間-LLDPE”)。LLDPE之長鏈分支化低於LDPE，且包括該等實質上直鏈乙烯聚合物，其等係進一步定義在以下專利內：美國專利5,272,236、美國專利5,278,272、美國專利5,582,923及美國專利5,733,155；該等均勻分支性直鏈乙烯聚合物組成物，諸如美國專利第3,645,992號內之乙烯聚合物組成物；該等不均勻分支性乙烯聚合物，諸如根據美國專利第4,076,698號中所揭示的方法製成之乙烯聚合物；及／其等之摻合物(諸如揭示在US 3,914,342或US 5,854,045內之摻合物)。可使用本項技藝已知的任何類型的反應器或反應器構形(且最佳為氣體及漿體相反應器)，經由氣相、溶液相或漿體聚合反應或其等之任何組合而製成該直鏈PE。

[0021]該名詞”HDPE”係指具有大於約0.940克／立方厘米之密度的聚乙烯，其等通常係使用齊格勒-納他催化劑、鉻催化劑或甚至金屬茂催化劑所製成。

[0022]“聚丙烯”應該意指含大於50重量%業經衍生自丙烯單體之單元的聚合物，其包括均聚物聚丙烯，無規共聚物聚丙烯、抗衝擊共聚物聚丙烯、及以丙烯為主的塑體及彈性體。這些聚丙烯材料通常在本項技藝內係已知。

[0023]在本發明內使用以下分析方法：

密度係根據ASTM D792而測定。

[0024]亦稱為”MI”或”I₂”之”溶化指數”係根據ASTM D1238(190℃，2.16公斤)而測定。”溶化指數”通常與聚乙烯聚合物有關。

[0025]水蒸氣穿透率(或WVTR)為絕對穿透率，其可以以，例如克／米²天之單位表示。於38℃下在100%(在一側上)及0%(在另一側上)之相對濕度下，使用Mocon W700測定裝置，根據ASTM F1249-06測定請求項內所涵蓋的WVTR範圍。用於測定法之該試樣大小為5平方厘米。就其中高WVTR已導致該感測器之注水的情況而言，該試樣經遮蔽成較小的表面積(1.27平方厘米)。可相對於試樣厚度，將WVTR數據歸一化成一滲透係數，例如以如文中所使用的克密耳／米²天之單位表示的係數。文中之某些實例亦已使用其它測定方法以說明WVTR之趨向(見，例如”Novel Microporous Films and Their Composities,” P.C. Wu, Greg Jones, Chris Shelley, Bert Woelfli, Journal of Engineered

Fibers and Fabrics; Volume 2, Issue 1-2007。)

化合物、薄膜或塗膜之組份

[0026]該薄膜之第一組份為聚烯烴聚合物。該聚烯烴聚合物可佔該薄膜之自10至94重量%，較佳自25至75重量%。聚烯烴聚合物包括主要衍生自一 α -烯烴單體之任何聚合物，其中該等 α 烯烴單體具有自2至12個碳原子。就本發明而言，若超過50重量%之一聚合物係衍生自一單體，則該聚合物主要衍生自該單體。較佳，該聚烯烴聚合物主要衍生自乙烯或丙烯單體。該聚烯烴聚合物可以是均聚物或共聚物。當該聚合物是共聚物時，該共單體較佳為具有自2至12個碳原子之 α -烯烴、或含有分子團(諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、伊康酸(itaconic acid)、順丁烯二酸、反丁烯二酸、及單酯，諸如順丁烯二酸氫甲酯、反丁烯二酸氫甲酯、反丁烯二酸氫乙酯、及順丁烯二酸酐)之羧酸。就該等聚乙烯聚合物而言，若該聚合物為共聚物，則較佳其單體包括1-己烯及1-辛烯。就該等聚丙烯聚合物而言，若該聚合物為共聚物，則較佳共單體包括乙烯、1-丁烯、及1-己烯。較佳聚烯烴聚合物包括乙烯乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯丙烯酸共聚物(EAA)、離子型聚合物、乙烯丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、低密度聚乙烯(LDPE)、超低密度聚乙烯(ULDPE)、很低密度聚乙烯(VLDPE)、直鏈低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、均聚物聚丙烯(hPP)、聚丙烯無規共聚物(RCP)、及聚丙烯抗衝擊共聚物(ICP)、

烯烴嵌段共聚物(OBC's)、以丙烯為主的彈性體或塑體(PBPEs)。就某些實施例而言，該聚烯烴聚合物較佳具有至少110°C、更佳在自115至170°C之範圍內的熔點。可根據目的用途，選擇該樹脂的性質，諸如密度、熔化指數或熔流率、共單體之數量等。就衛生及醫療應用而言，以聚乙烯為主的薄膜之較佳熔化指數(190°C、2.16公斤)範圍通常為自0.7-15克/10分鐘，較佳自0.8-7克/10分鐘，且就此等應用而言，較佳密度通常為0.90-0.96克/立方厘米、較佳0.91-0.95克/立方厘米。

[0027]在某些實施例中，可有利地包括超過一種聚烯烴聚合物，諸如LLDPE與LDPE之物理摻合物，或上述聚烯烴之其它合適組合。更詳細地，亦可有利地包括至高1、較佳高至0.5重量%之典型上用於聚烯烴應用之經順丁烯二酸酐接枝或其它官能化乙烯共聚物此等聚合物可用以製造更能夠與下述之極性聚合物及填料相容的基礎聚烯烴聚合物。在其中該基礎聚合物已經是一官能性聚合物(例如EVA、EAA或EEA共聚物)的實施例中，次要相容劑之使用可具很小的好處。

[0028]該薄膜之第二組份為親水聚合物材料。該親水聚合物材料可佔該薄膜之自1至30重量%、較佳自5至20重量%。就本發明而言，"親水聚合物"為一具有親水官能基之聚合物，例如聚(乙二醇)(PEG)、聚(乙二醇)之類似物、聚乙烯醇(PVOH)、聚乙烯乙酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯(TPU)及其等之組合。就本發明而言，可使用漢生氏溶度參數 δ 以作為

親水性之指標。就其漢生氏溶度參數而言，較佳聚合物可具有至少18兆帕^{1/2}之值，然而該等最佳聚合物可具有高於25兆帕^{1/2}之溶度參數。就許多實施例而言，該較佳親水聚合物為聚乙二醇，尤其具有至少200、更佳至約500、又更佳至少約1400且小於約80,000、更佳小於約20,000、且又更佳小於8000克／莫耳之總平均分子量的聚乙二醇。就使用熱塑性聚胺甲酸酯作為該親水聚合物之實施例而言，該TPU較佳具有自0.1至200克／10分鐘之熔化指數(190°C，2.16公斤)。

[0029]本發明該等薄膜之第三必備組份為親水填料。該親水填料可佔該薄膜之自30至75重量%、更佳自35至60重量%。就本發明而言，”親水填料”為具有親水官能基於其表面上之填料。合適的親水填料包括CaCO₃、高嶺土、雲母、滑石、長石(feldspar)、珍珠岩(perlite)、矽藻土、矽膠、活性碳、及2或多種上述填料的組合，且在某些實施例中，未經塗覆的CaCO₃較佳。該填料之親水官能基最佳未經表面塗覆物改質，因為該填料最好對於該親水聚合物比對於該非極性聚烯烴基質更具親和力。例如用於透氣背層薄膜之CaCO₃典型上係經硬脂酸塗覆，而其並非本發明所欲。

[0030]該填料粒度分佈經選擇以致使該最大粒度不會超過該薄膜或塗膜之厚度。文中所述的增強WVTR之來源係藉該親水聚合物(而非微孔性)之存在而產生的增強水份滲透性有關。因此，該填料之添加並非為了在拉伸薄膜內產生多孔性，而是經添加以安定該親水聚合物在該薄膜內

之分散性。

[0031]根據本發明所製成的薄膜之 WVTR 具可調節性，亦即可藉改變該調配物內之填料及親水聚合物的數量及選擇以配合該所欲應用的需求而有很廣範圍的不同。一般而言係使用較高含量之填料及較高含量之親水聚合物獲較高 WVTR。本發明之該等薄膜可較佳顯示大於 1500，且更佳大於 5,000 克／米²天之水蒸氣穿透率。就生鮮農產品應用而言，小於 1500 克／米²天為所欲，且在許多此等應用上，係為自 100 至 1000 克／米²天。就透氣營建薄膜而言，較佳為 35 至 300 克／米²天之 WVTR 速率。值得注意的是，在營建應用上，水蒸氣穿透率通常係以”滲透性”表示。滲透性係以 grains/ft² *h* in Hg 表示，且因此 WVTR 可轉化成滲透性 (1grain/ft² h in. Hg* 0.064799 g/ grain *10.764 ft²/m² * 0.42333 in. Hg * 24h／天= 7.08 克／米²天)。該滲透性數值係根據 ASTM E96 試驗條件而測定。假定在 50% 相對濕度，及 74°F 之條件下，該水蒸氣壓力為 0.42333 in. Hg。

[0032]亦涵蓋以下：該薄膜或塗膜可包含額外層(任一層皆經共擠壓)、或作為一疊層。這些層經選擇可提供額外官能性，例如提供額外強度或氣體阻擋性質(諸如氧阻擋及二氧化碳阻擋或穿透)的層。

[0033]就透氣阻隔尿布背層而言，該薄膜或塗膜可以是一連接至非織造織物的單一或多層結構體。用於將該薄膜連接至非織造物的一般方法包括黏合性熱熔黏著層合法、超音波黏合法、及經由一壓延機或夾膜滾輪而進行之熱黏

合法。用於施加該塗覆物至該等非織造物的一般方法為使用擠壓塗覆法。

[0034]如本項技藝內所熟知，本發明該薄膜亦可包括，添加劑，諸如抗氧化劑(例如受遮蔽酚系化合物，諸如藉Ciba Geigy而供應的Irganox[®]1010或Irganox[®]1076)、亞磷酸鹽(例如亦藉Ciba Geigy而供應的Irgafos[®]168)、黏著添加劑(例如PIB)、Standostab PEPQ[™](藉Sandoz而供應)、色料、著色劑、填料、TiO₂、抗靜電添加劑、阻燃劑、助滑添加劑、抗結塊添加劑、殺生物劑、抗微生物劑等，該等添加劑亦可以以典型上用於本項技藝內以獲得其等之所欲目的之含量包括在本發明該乙烯聚合物擠壓組成物內。

[0035]可使用傳統方法製成本發明之該等薄膜或塗膜。因此，可經由吹製法、鑄製法或擠壓塗覆法而製成該等薄膜。本發明該等薄膜可具有小於150、或125微米、較佳在自8-100之範圍內的總厚度，具在另一實施例中，係為12-50微米。

[0036]此等薄膜很適於生鮮農產品包裝應用、用於嬰兒尿布或成人失禁產物之透氣薄膜、透氣障壁手術用罩衣及其它衛生與醫療應用。其它應用包括用於房屋覆蓋物之透氣營建膜、及用於防護衣或運動服之織物。

實例

實例1

[0037]於160°C下，使用一Haake Rheocord混合碗(Haake Polylabs Systems)熔摻混具有DOWLEX[™] 2045G直鏈低密

度聚乙烯(藉The Dow Chemical Company而製成，密度=0.920克/立方厘米，且熔化指數=1.0克/10分鐘)、及聚乙二醇PEG CARBOWAX™ 8000(藉The Dow Chemical Company而製成，薄片形式，分子量範圍7000至9000克/莫耳)，具有33兆帕^{1/2}之漢生溶度參數，且具有一未經塗覆的CaCO₃(得自Omya Inc. USA之Omya F-FL等級，中直徑=1.4微米，60%比2微米還細緻，且40%比1微米還細緻)或一經塗覆CaCO₃(得自Omya Inc. USA之Omya FT-FL等級，經硬脂酸鈣塗覆，中直徑=1.4微米，60%比2微米還細緻，且40%比1微米還細緻)之各種調配物，費時10分鐘。該螺桿速度係設定於50rpm下。以重量計之該等摻合物的組成係列示在表I內。

[0038]使用一Carver壓縮成形壓機，在兩Mylar薄膜之間，使摻合物經壓縮成形以製成約10密耳試樣，雖然本厚度之試樣超出本發明之範圍，但是數據可說明WVTR之主要趨向。首先於190°C下預熱該試樣，費時2分鐘，繼而在3000磅(lb)壓力下壓縮3分鐘，於10000磅下壓縮3分鐘並於20000磅壓力下壓縮1分鐘。壓縮後，取出該試樣，並在另一組冷壓縮成形平台內經驟冷。

[0039]根據ASTM E398-03，於38°C下使用Lyssy L80-4000K儀器測試該等壓縮成形薄片之WVTR。於100%(在一側上)及10%(在另一側上)之相對濕度下，測定水蒸氣之滲透率。該試樣之面積為50平方厘米。所形成WVTR係以克密耳/米²天之單位的滲透係數表示且製成表格1。

該具有50% CaCO_3 且無PEG之試樣(第1.4號)具有9.6克密耳／米²天之滲透係數。一旦添加5重量%之PEG(第1.5號)時，則該滲透係數急劇地增加至436克密耳／米²天。將該PEG含量增至15重量%(1.7號)，可以使該滲透係數增至2149克密耳／米²天。於一固定含量之PEG下改變該調配物內之 CaCO_3 含量亦顯示對該等滲合物之滲透係數的影響。例如於10%PEG含量下，將該 CaCO_3 含量自40增至50，然後增至60重量%(第1.2號、第1.6號及第1.9號)可以使該等滲透係數自1056增至1315，然後增至2213克密耳／米²天。

[0040]在該調配物內使用經塗覆的 CaCO_3 而不是使用未經塗覆的 CaCO_3 ，如，例如在實例第1.4號、第1.6號及第1.11號的數據之比較可知，可完全消除PEG添加對WVTR增強作用的影響。與使用未經塗覆的 CaCO_3 所製成之具有1315克密耳／米²天的滲透係數之實例第1.6號比較，於相同調配比下，經塗覆的 CaCO_3 之使用(試樣第1.11號)可將該係數減至17克密耳／米²天，減至一與在該調配物內並未具有任何PEG之實例第1.4號類似的程度。所發現該經塗覆 CaCO_3 在WVTR之增強上的無效性係歸因於在該填料與PEG之間缺乏所欲的交互作用，其會在所形成態內形成粗小滴之PEG，而非經由使用未經塗覆的 CaCO_3 所獲得的微細分散，該未經塗覆的 CaCO_3 會有利地經由在一疏水聚烯烴基質內之親水官能性而與PEG交互作用。

[0041]使用於5KV之加速電壓、6毫米操作距離下操作的FEI Nova 600掃描式電子顯微鏡(SEM)調查該等摻合物

之形態。於-120°C下按厚度方向以薄片切片機切割壓縮成形的試樣以獲得一平滑橫截面表面。然後使該橫截面表面經HCl溶液(試劑級，約37%)清洗以移除該等CaCO₃相及PEG相，然後使其經鍍塗覆並放至該SEM試樣平台上。

[0042]圖1表示移除PEG及CaCO₃後之實例第1.6號及第1.11號的形態。就該實例第1.6號而言，雖然殘留空穴之大小尺度與CaCO₃類似，但是就該實例第1.11而言，該顯微相片之大的小滴域不見了，其表示PEG在該混合物內之劣分散性，其會產生大的PEG域。不想受限於任何特定理論，在具有經塗覆CaCO₃之此等調配物內之WVTR增加作用的缺乏可歸因於在另一良好的水分阻隔材料(例如聚乙烯)內之高水份可滲透親水聚合物域之間缺乏連接性。反之，藉使用具有一親水表面官能性之填料而獲得的PEG之微細分散作用允許該調配物內之特定數量的PEG具較高的水份滲透性。

表I

實例 編號	CaCO ₃ OMYA F-FL(未經塗 覆重量%)	PEG CARBOWAX™ 8000 重量%	LLDPE DOWLEX™ 2045G 重量%	WV滲透係 數(克密耳/ 米 ² 天)
1.1	40	5	55	207
1.2	40	10	50	1056
1.3	40	15	45	1786
1.4 (比較例)	50	0	50	10
1.5	50	5	45	436
1.6	50	10	40	1315
1.7	50	15	35	2149
1.8	60	5	35	868
1.9	60	10	30	2213
1.10	60	15	25	2579
實例編號	CaCO ₃ OMYA F-FL(未經塗 覆重量%)	PEG CARBOWAX™ 8000 重量%	LLDPE DOWLEX™ 2045G 重量%	WV 滲透係 數(克密耳/ 米 ² 天)
1.11 (比較例)	50	10	40	17

實例2：

[0043] 熔態化合DOWLEX™ 2045G (如實施例1內所述)、聚乙二醇Carbowax™ 1450(藉The Dow Chemical Company而製成，薄片形式，分子量範圍1305至1595克／莫耳)及未經塗覆的CaCO₃(藉J. M. Huber Corp., USA而供應之Hubercarb Q1等級)，其平均粒度為1.1微米且95%比4微米更細微(皆藉Sedigraph而測定)；並且按照實例1所述的程序，模製形成約10密耳厚試樣。雖然本厚度之薄膜超出本發明的範圍，該等數據說明於較高含量之填料下，增加的WVTR之趨向。於38°C下，在一側上具有100%而在另一側上具有0%之相對濕度下，使用Mocon W700測定裝置，根據ASTM

F1249-06測定WVTR。雖然該等數據並未提供在該表內，但是當與僅含該LLDPE之薄膜比較，經PEG及該LLDPE之摻合物但不使用任何填料所製成的薄膜表示WVTR並無實質變化。值得注意的是由於測定方法的不同，實例1及實例2之該等數據並非直接可比較。

表II

實例 編號	CaCO ₃ HUBERCARB Q1 (未經塗覆 重量%)	PEG CARBOWAX™ 1450 重量%	LLDPE DOWLEX™ 2045G 重量%	WV滲透係 數(克密耳/ 米 ² 天)
2.1 (比較例)	25	13	62	25
2.2	50	13	37	8060

[0044]結果表示儘管13%親水聚合物存在於該調配物內，相對於純聚乙烯，高至25%之CaCO₃含量僅導致WVTR微小增加。於較高含量之CaCO₃添加及同等含量之PEG下，於50%CaCO₃下，該WVT係數顯著增加達8060克-密耳/米²-天。本數值比用於農產品包裝之預定尼龍對照物薄膜幾乎大一數量級，且一據稱之WV滲透係數為約900克-密耳/米²-天。本實例亦闡明僅添加親水聚合物並不足以增加該WVTR本身。反倒是，在該調配物內之CaCO₃的含量亦為一獲得所欲WVTR之重要變數。

實例3：吹製薄膜

[0045]經由雙螺桿擠壓化合法，使用實例1內所述之該等成份製成兩調配物並製成吹製薄膜。於約280°C之熔化溫度、及約40磅/小時之輸出速率下，在ZSK 26雙螺桿擠壓

機(L/D =60且D=26毫米)上進行化合。調配物比率係提供在表III內。於80°C下乾燥該等經化合小粒，費時約12小時以確保在進行薄膜擠壓前之殘留水份含量不超過50ppm。在配備一單螺桿擠壓機(D=1.2英寸，而L/D=30，產量為10磅/小時)、及一具有70密耳模間隙之3英寸直徑模約Killion吹製薄膜生產線上製成單層吹製薄膜。該熔化溫度為162°C。該吹脹比為2.5，且薄膜厚度為約3密耳。自吹製薄膜切割成試樣以進行WVTR測定。該等WVTR結果係示於表III內。於38°C在一側上100%而另一側上0%之相對濕度下，使用Mocon W700測定裝置，根據ASTM F1249-06測定WVTR。

表III

實例 編號	CaCO ₃ OMYA F-FL (未經塗覆重 量%)	PEG CARBOWAX™ 8000 重量%	LLDPE DOWLEX™ 2045G 重量%	薄膜 厚度 密耳	WV滲透係數 (克密耳/米 ² 天)
3.1	55	4	41	2.8	400
3.2	55	12	33	3.2	2639

實例4：鑄製薄膜

[0046]使用配備一單一螺桿擠壓機(L/D=25，且D=30毫米)及一具有10密耳模間隙之12英吋寬鑄模的Dr. Collin鑄製薄膜生產線將實例4內所述的相同化合物製成鑄製薄膜。該輸出速率為7.5公斤/小時。該熔化溫度為約165°C。以如表4內所指定的各種厚度製成鑄製薄膜。於38°C在一側上100%而另一側上0%之相對濕度下，使用Mocon W700測定裝置，根據ASTM F1249-06測定WVTR。

表IV

實例 編號	CaCO ₃ OMYA F-FL (未經塗覆重 量%)	PEG CARBOWAX™ 8000 重量%	LLDPE DOWLEX™ 2045G 重量%	薄膜 厚度 密耳	WV滲透係數 (克密耳/米 ² 天)
4.1	55	4	41	2.1	614
4.2	55	4	41	4.1	854
4.3	55	12	33	2.3	4985
4.4	55	12	33	4.6	9753

實例5：鑄製薄膜

[0047]經由使用實例4內所述的相同程序，評估具有DOWLEX™ 2035G及Dow LDPE 621I之特徵的額外組成物。DOWLEX™ 2035G為一含0.919克/立方厘米之密度及6MI的直鏈低密度聚乙烯(藉The Dow Chemical Company而製成)。LDPE 621I為一含0.918克/立方厘米之密度及2.3MI的高壓低密度聚乙烯。

表IV

實例 編號	CaCO ₃ OMYA F-FL (未經塗覆重 量%)	PEG CARBOWAX™ 8000 重量%	LLDPE DOWLEX™ 2035G 重量%	LDPE 621I 重量%	薄膜厚度 密耳	WV滲透係數 (克密耳/米 ² 天)
5.1	40	8	47	5	2.0	309
5.2	55	12	28	5	2.2	4160

實例6：具有作為親水聚合物之TPU的吹製薄膜

[0048]使DOWLEX™ 2045G(見實例1)及未經塗覆的

CaCO₃ Hubercarb Q1(見實例2)與作為該親水聚合物之具有20兆帕^{1/2}之漢生溶度參數的熱塑性聚胺甲酸酯(藉Lubrizol而販賣的TPU 2103-70A)化合。一調配物係僅使用TPU製成，然而另一調配物含有一作為相容劑之額外樹脂，AMPLIFY™ GR205。AMPLIFY™ GR 205官能性聚合物為一具有2MI之所得MI及0.960克／立方厘米之經順丁烯二酸酐(1.2重量%)接枝的高密度聚乙烯。

[0049]使用一藉Coperion Company而製造的25毫米雙螺桿擠壓機且其係為ZSK-25 60 L/D型。該等化合條件係示於表IV內。於80°C下乾燥該等經化合小粒，費時約12小時以確保在薄膜擠壓前之殘留水份含量不超過50ppm。

[0050]在一配備單一1.25英寸螺桿擠壓機，約10磅／小時產量，及一具有70密耳模間隙之3英寸直徑模的Killion吹製薄膜生產線上製成單層吹製薄膜。該熔化溫度被設定於343°F下。該吹脹比為2.5。該等薄膜具有1-2密耳之厚度；精確的薄膜標準尺寸係提供在表V內。自吹製薄膜切出試樣以進行WVTR測定。該等WVT係數答案係示於表2內。於38°C在一側上100%而另一側上0%之相對濕度下，使用Mocon W700測定裝置，根據ASTM F1249-06測定WVTR。

表IV

實例 編號	CaCO ₃ HUBERCARB Q1 (未經塗覆 重量%)	TPU 2103-70A 重量%	AMPLIFY™ GR205 重量%	LLDPE DOWLEX™ 2045G 重量%	薄膜標準 尺寸密耳	WV滲透係數 (克密耳/米 ² 天)
6.1	40	12	0	48	1.37	223
6.2	40	12	2.4	45.6	1.54	355

[0051] 以下實施例被認為屬於本發明的範圍，且申請者保留修正該等申請專利範圍或提出一或多種額外申請案以明確地主張尚未特定地敘述在該等申請專利範圍之現行列示的這些實施例中之任一者的權利。而且，已預測可以以並非邏輯上矛盾的任何方式合併以下實施例。

[0052] 1. 一種用於增強性水蒸氣穿透薄膜的調配化合物，其含：

- a) 一聚烯烴聚合物；
- b) 佔該薄膜之自1至50重量%的親水聚合物；及
- c) 自30至85重量%之具有一親水表面官能性的填料。

[0053] 2. 一種適於需要增強的水蒸氣穿透率之應用的薄膜，該薄膜含實施例1之經調配化合物且其中該薄膜具有125微米或較小的厚度。

[0054] 3. 該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其中該聚烯烴聚合物為聚乙烯或聚丙烯均聚物或無規共聚物或嵌段共聚物。

[0055] 4. 該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其中該親水聚合物係選自以下所組成的群組：聚(乙二醇)、聚氧化

乙烯、聚丙二醇、及其等之共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯乙酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯及其等之組合。

[0056] 5. 該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其中該薄膜或化合物包含自1至15重量%該親水聚合物。

[0057] 6. 該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其進一步包含一相容劑。

[0058] 7. 該實施例6之薄膜或化合物，其中該相容劑包含一鹼樹脂，且該鹼樹脂係選自以下所組成的群組：聚乙烯、聚丙烯、(均聚物或共聚物)及乙烯乙酸乙烯酯共聚物。

[0059] 8. 該實施例7之薄膜或實施例1之化合物，其中該鹼樹脂業經順丁烯二酸酐接枝，且其中該順丁烯二酸酐含量係佔該最終薄膜之小於1%。

[0060] 9. 該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其中該填料係選自以下所組成的群組：碳酸鈣、雲母、高嶺土、黏土、珍珠岩、矽藻土、白雲石、碳酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋇、玻璃及陶瓷珠粒、天然及合成氧化矽、三氫氧化鋁、三氫氧化鎂、矽灰石、鬚晶、木粉、木質素、澱粉及其等之組合。

[0061] 10. 該實施例9之薄膜或化合物，其中該填料為未經塗覆的碳酸鈣。

[0062] 11. 該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其中該填料係以自25至75重量%之數量存在於該薄膜內。

[0063] 12. 該實施例11之薄膜或化合物，其中該填料係以自30高至65%之數量存在。

[0064] 13.該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其進一步包含一或多種選自以下所組成的群組之添加劑：助滑劑、抗結塊劑、抗氧化劑、色料、加工佐劑、抗靜電劑、光增強劑、

[0065] 14.該實施例2之薄膜，其特徵在該薄膜具有一自1至6密耳之厚度、及一自100-1000克／米²天 WVTR 之 WVTR。

[0066] 15.該實施例14之薄膜，其具有一自1至4密耳之厚度。

[0067] 16.該實施例15之薄膜，其具有一自1至2密耳之厚度。

[0068] 17.該實施例2之薄膜，其特徵具有一0.2至1.5密耳之厚度、及一自1000高至20000克·／米²／天之 WVTR。

[0069] 18.該實施例2之薄膜，其特徵在該薄膜具有一0.2至1.5密耳之厚度、及一自100高至150克·／米²／天之 WVTR。

[0070] 19.該實施例2之薄膜，其中該薄膜為鑄製薄膜。

[0071] 20.該實施例2之薄膜，其中該薄膜為吹製薄膜。

[0072] 21.該實施例2之薄膜，其中該薄膜係經擠壓塗覆在一基板上。

[0073] 22.該實施例2之薄膜，其中該薄膜係黏合至一基板上。

[0074] 23.該實施例21之薄膜，其中該黏合方法係選自以下所組成的群組：熱、超音波、或黏著劑黏合法或其等

之組合。

[0075] 24. 該實施例20之薄膜，其中該基板亦具水份可滲透性。

[0076] 25. 該實施例20之薄膜，其中該基板為非織造或織造織物。

[0077] 26. 該實施例2之薄膜或實施例1之化合物，其進一步包含一或多種額外聚合物材料。

[0078] 27. 一如在實施例17內之薄膜用於衛生應用的用途。

[0079] 28. 一如在實施例18之薄膜用於建築物覆蓋物應用的用途。

[0080] 29. 一如在實施例14內之薄膜用於農產品包裝的用途。

【符號說明】

(無)

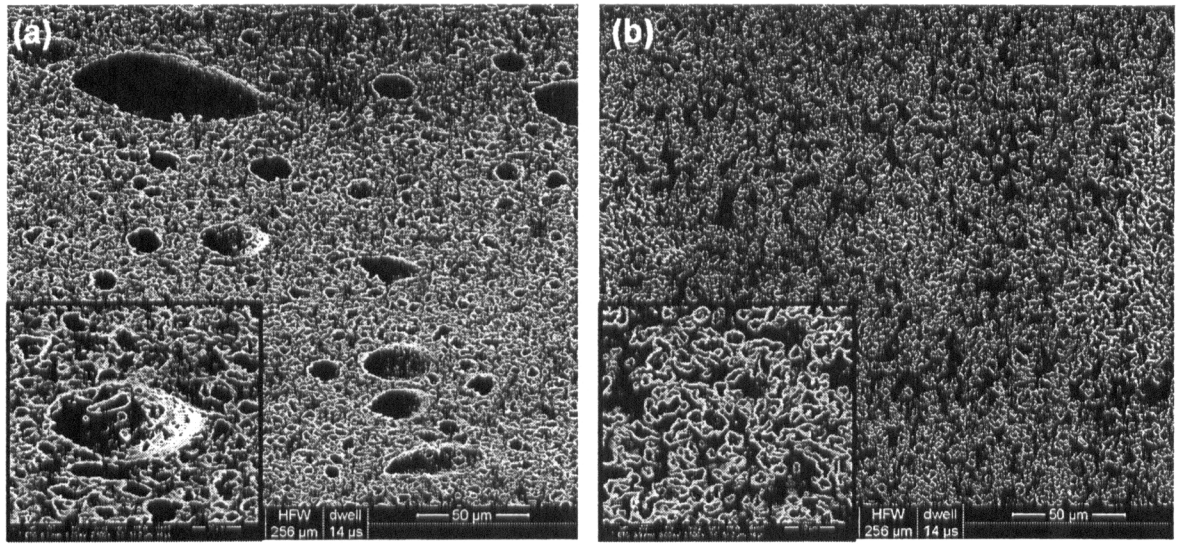
申請專利範圍

1. 一種用於增強的水蒸氣穿透率薄膜之經調配化合物，其包含：
 - a)一聚烯烴聚合物；
 - b)佔該薄膜之自1至50重量%的親水聚合物；及
 - c)自30至85重量%之具有一親水表面官能性的填料。
2. 一種適於需要增強的水蒸氣穿透率之應用的薄膜，該薄膜包含如請求項1之經調配化合物，且其中該薄膜具有150微米或較小的厚度。
3. 如請求項2之薄膜，其中該聚烯烴聚合物為聚乙烯或聚丙烯均聚物或無規共聚物或嵌段共聚物。
4. 如請求項2之薄膜，其中該親水聚合物係選自以下所組成的群組：聚(乙二醇)、聚氧化乙烯、聚丙二醇、及其等之共聚物、聚乙烯醇、聚乙烯乙酸酯、熱塑性聚胺甲酸酯及其等之組合。
5. 如請求項2之薄膜，其中該薄膜包含自1至15重量%該親水聚合物。
6. 如請求項2之薄膜，其進一步包含一相容劑。
7. 如請求項6之薄膜，其中該相容劑包含一鹼樹脂，且該鹼樹脂係選自以下所組成的群組：聚乙烯、聚丙烯、(均聚物或共聚物)及乙烯乙酸乙烯酯共聚物。
8. 如請求項7之薄膜，其中該鹼樹脂業經順丁烯二酸酐接

- 枝，且其中該順丁烯二酸酐含量係佔該最終薄膜之小於1%。
9. 如請求項2之薄膜，其中該填料係選自以下所組成的群組：碳酸鈣、雲母、高嶺土、黏土、珍珠岩、矽藻土、白雲石、碳酸鎂、硫酸鈣、硫酸鋇、玻璃及陶瓷珠粒、天然及合成氧化矽、三氫氧化鋁、三氫氧化鎂、矽灰石、鬚晶、木粉、木質素、澱粉及其等之組合。
 10. 如請求項9之薄膜，其中該填料為未經塗覆的碳酸鈣。
 11. 如請求項2之薄膜，其中該填料係以自25至75重量%之數量存在於該薄膜內。
 12. 如請求項11之薄膜，其中該填料係以自30高至65%之數量存在。
 13. 如請求項2之薄膜，其進一步包含一或多種選自以下所組成的群組之添加劑：助滑劑、抗結塊劑、抗氧化劑、色料、加工佐劑、抗靜電劑、光增強劑、亞磷酸鹽、黏著添加劑、色料、著色劑、阻燃劑、殺生物劑、及抗微生物劑。
 14. 如請求項2之薄膜，其特徵在該薄膜具有一自1至6密耳之厚度、及一自100-1000克/米²天WVTR之WVTR。
 15. 如請求項2之薄膜，其特徵在該薄膜具有一自0.2至1.5密耳之厚度、及一自1000高至20000克·/米²/天之WVTR。
 16. 如請求項2之薄膜，其中該薄膜係擠壓塗覆或黏合至一基板。

17. 如請求項20之薄膜，其中該基板亦具水份可滲透性。
18. 如請求項2之薄膜，其進一步包含一或多額外的聚合物材料。
19. 一種如請求項2之薄膜用於衛生應用的用途。
20. 一種如請求項2之薄膜用於農產品包裝的用途。

圖式



a) 試樣1.11 (經塗覆CaCO₃)、(b) 試樣1.6 (未經塗覆CaCO₃)之SEM相片

圖1