

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08J 7/04
C09D 1/02
//C08L23 : 02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99808395. X

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1136256C

[22] 申请日 1999.7.7 [21] 申请号 99808395. X
[30] 优先权
[32] 1998. 7. 9 [33] US [31] 09/112,730
[86] 国际申请 PCT/EP99/04778 1999.7.7
[87] 国际公布 WO00/02956 英 2000.1.20
[85] 进入国家阶段日期 2001.1.8
[71] 专利权人 特拉斯帕番有限公司
地址 德国诺因基兴
[72] 发明人 J - C · 阿贝德 B · N · 弗尔
B · E · 本塞尔 D · R · 郝可姆博
审查员 周勇毅

[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
代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 预涂了底涂层的聚烯烃薄膜的涂覆方法

[57] 摘要

本发明公开了一种改进水性无机防渗涂层对聚烯烃基材的粘附性的方法。 该方法包括：对涂有丙烯酸底涂层的基材进行电晕处理，并涂覆防渗涂料组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 生产具有气体和/或蒸汽阻隔性涂层的聚烯烃薄膜的方法，包括：

(a) 用聚烯烃为基材，所述聚烯烃选自聚乙烯、聚丙烯、环烯共聚物和它们的共聚物；

(b) 涂以丙烯酸底涂层；和

(c) 由水性涂覆液涂覆得到无机防渗层，所述水性涂覆液包含聚硅酸钠、聚硅酸钾或聚硅酸锂或它们的混合物。

2. 权利要求1的方法，其中所述薄膜至少一面上带有热合层。

3. 前述任一项权利要求的方法，其中所述丙烯酸底涂层在用水性涂覆液涂覆无机防渗层之前经过等离子处理、电晕处理、火焰处理或化学蚀刻/氧化。

4. 前述任一项权利要求的方法，其中所述防渗层含有一种分散在碱金属聚硅酸盐固体基质中的层状硅酸盐，碱金属硅酸盐中层状硅酸盐的重量分数范围为0.01-0.99。

5. 前述任一项权利要求的方法，还包含一层保护性面涂层。

6. 前述任一项权利要求的方法，其中所述膜选自：

(a) 一种可双面封合的经取向的聚丙烯薄膜，双面均涂有丙烯酸涂层；

(b) 一种可双面封合的经取向的聚丙烯薄膜，其聚丙烯芯层两面均带有丙烯酸涂层，而且还带有两个处在芯层和涂层之间的粘附促进层；

(c) 一种可双面封合的经取向的聚丙烯薄膜，其聚丙烯芯层的一面带有丙烯酸涂层，另一面带有可封合的聚(1, 1-二氯乙烯)涂层，粘附促进层将该聚(1, 1-二氯乙烯)涂层与芯层隔开；

(d) 一种可双面封合的经取向的聚丙烯薄膜，具有一个双面均带有粘附促进层的聚丙烯芯层，并且其一面涂有丙烯酸涂层，另一面涂有可封合的聚(1, 1-二氯乙烯)涂层；

(e) 一种可双面封合的经取向的聚丙烯薄膜, 其聚丙烯芯层的一面涂有丙烯酸涂层, 另一面涂有可封合的聚(1, 1-二氯乙烯)涂层;

(f) 一种可单面封合的涂有聚(1, 1-二氯乙烯)的经取向的聚丙烯薄膜, 其聚丙烯芯层的一面带有一个经处理层, 另一面带可热合的聚(1, 1-二氯乙烯)涂层, 粘附促进层将该聚(1, 1-二氯乙烯)涂层与芯层隔开;

(g) 一种可双面封合的经取向的聚丙烯薄膜, 其聚丙烯芯层的一面涂有丙烯酸涂层, 另一面涂有高防渗性聚(1, 1-二氯乙烯)涂层, 粘附促进层将上述每个涂层与聚丙烯芯层隔开; 和

(h) 一种可单面封合的经取向的聚丙烯薄膜, 其聚丙烯芯层的一面带有一个密封剂层, 另一面带有高防渗性聚(1, 1-二氯乙烯)涂层。

7. 权利要求 1-6 任一项的方法, 其中涂覆液包含化学式为 $(\text{LiO}_2)_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ 锂和钾的共-聚硅酸盐, 其中 y 大于 4.6 且至多为 10 和 x 为 0-0.5。

8. 权利要求 1-6 任一项的方法, 其中涂覆液包含化学式为 $(\text{LiO}_2)_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ 锂和钾的共-聚硅酸盐, 其中 y 等于 1-10 和 x 等于 0.5 至小于 1。

预涂了底涂层的聚烯烃薄膜的涂覆方法

发明背景

给热塑性聚合物基材涂覆耐湿性防渗涂料组合物以产生气体(如氧气)和液体不渗透性的方法是已知的。参见,例如 US 3,282,729,它公开了在高温下给热塑性聚合物基材涂覆聚(乙烯醇)(PVOH)和三羟甲基酚水溶液的方法。又例如 US 5,073,419,它涉及一种薄膜复合材料,该复合材料包含带有约 0.1-约 3 密耳厚的 PVOH 涂层的线性低密度聚乙烯薄膜。US 5,487,940 涉及一种金属化的聚合薄膜结构,该结构包含氧气隔离层和湿气隔离层。氧气隔离层含有交联的 PVOH,湿气隔离层优选地是金属化的经取向的聚丙烯或聚乙烯。

类似地,US 4,254,170 涉及双轴取向的聚酯空心体,其预制品的一个壁涂有由至少两种不相容聚合物组成的含水组合物,两种不相容聚合物之一是水溶性 PVOH,另一种是低水敏性的聚合物胶乳。

US 5,384,192 涉及一种包含无机氧化物基材的结构,该基材上带有有机聚合物层。基材与有机聚合物层之间有一个粘附促进层。粘附促进层的一个成分是聚(乙烯基酚),也称为聚(羟基苯乙烯)。

US 5,192,620 涉及一种金属化的薄膜复合材料,该复合材料包含聚合物基材,该基材具有一个用粘附促进剂改性的表面,经过改性的表面具有一个 PVOH 表层。PVOH 表层是用溶液涂覆法涂覆的。该表层上直接为一层金属层。

US 5,491,023 涉及一种金属化的薄膜复合材料,该复合材料包含聚合物基材,该基材具有一个用粘附促进剂改性的表面,经过改性的表面具有一个 PVOH 表层。PVOH 表层是用挤塑法涂覆的。该表层上直接为一层金属层。

尽管存在许多防渗涂层方面的技术,但是目前可得到的聚合薄膜在带包装食品的更长储存寿命方面仍不能适应市场的需求。另外,这些

产品中的许多(例如涂铝薄膜)都不具微波-安全性或者不易处置(例如涂有聚(1,1-二氯乙烯)的薄膜),因此未能满足有关环境的要求。

本技术领域需要一种能给聚合产品(如薄膜)提供改进的防渗涂层的另外的组合物和方法。

发明概述

一方面,本发明提供了一种给带有丙烯酸底涂层的聚烯烃基材(优选是薄膜)提供防渗涂层的方法。该方法包括以下步骤:给市售的预涂了底涂层的聚丙烯薄膜涂覆水性防渗涂覆液,该涂覆液在干的底涂层上形成干的无机防渗层。

另一方面,本发明提供了一种涂有防渗层的预涂了底涂层的聚烯烃薄膜。

本发明的其它方面和优点将在以下对优选实施方案的详细说明中进一步阐述。

发明详述

本发明提供了一种改进防渗性的方法,该方法通过涂覆一种防渗涂覆液来增进水性防渗涂覆液对市售的预涂了丙烯酸底涂层的聚烯烃基材的润湿性,并增进所得无机防渗层对预涂了底涂层的聚烯烃基材的粘附性,从而改进了防渗性。干无机防渗层的改进的粘附性表现为改进的阻气性。

I. 涂有丙烯酸底涂层的市售薄膜

可从 Mobil Chemical Company 购得的预涂了底涂层的聚丙烯薄膜的实例包括:(a) BICOR® AB, 一种可双面封合的经取向的聚丙烯(OPP)薄膜, 双面均涂有丙烯酸涂层;

(b) PROCOR® AB-X, 一种可双面封合的 OPP 薄膜, 其聚丙烯芯层两面均带有丙烯酸涂层, 而且还带有两个处在芯层和涂层之间的粘附促进层;

(c) BICOR® 150, 170 ASB-X, 一种可双面封合的 OPP 薄膜, 其聚丙

烯芯层的一面带有丙烯酸涂层，另一面带有可封合的聚(1,1-二氯乙烯)(PVdC)涂层，粘附促进层将该PVdC涂层与芯层隔开；

(d) BICOR® 110 ASB-X，一种可双面封合的OPP薄膜，具有一个双面均带有粘附促进层的聚丙烯芯层，并且其一面涂有丙烯酸涂层，另一面涂有可封合的PVdC涂层；

(e) BICOR® 318 ASB，一种可双面封合的OPP薄膜，其聚丙烯芯层的一面涂有丙烯酸涂层，另一面涂有可封合的PVdC涂层；

(f) BICOR® 70 PXS，一种可单面封合的涂有PVdC的OPP薄膜，其聚丙烯芯层的一面带有一个“经处理层”；另一面带有可热合的PVdC涂层，粘附促进层将该PVdC涂层与芯层隔开；

(g) BICOR® AXT，一种可双面封合的OPP薄膜，其聚丙烯芯层的一面涂有丙烯酸涂层，另一面涂有“高防渗性”PVdC涂层，粘附促进层将上述每个涂层与芯层隔开；和

(h) BICOR® 70 HBS-2，一种可单面封合的OPP薄膜，其聚丙烯芯层的一面带有一个“密封剂层”；另一面带有高防渗性PVdC涂层；

II. 可用于本发明中的水性无机防渗涂料组合物

本发明的方法可以采用各种水性无机涂料组合物，如以下所述的那些，它们被作为气体、蒸汽和香气的隔离层。

“水性”是指涂层由溶液涂覆而成，该溶液的溶剂主要为水，但可以含有少量助溶剂，如(但不限于)异丙醇。

术语“蒸汽”是指处于分压的液体，如水蒸气。术语“气体”包括氧气、氮气、二氧化碳等。“香气”包括那些带有香味的材料，例如甲醇等。为简便起见，本文所用的术语“阻气性”可以被理解为对气体、香气以及按惯例定义的蒸汽的隔离性。

同样，本文所用的术语“溶液”可以被理解为包括胶态分散体和悬浮体。“胶态分散体或悬浮体”是指颗粒在液体中的任何分散体或悬浮体，该颗粒具有大于分子规模且不会沉降的尺寸。通常，在本发明的分散体或悬浮体中，颗粒尺寸为约10至约50,000埃。本文所用的“涂覆液”是指含有溶解的或悬浮的不沉降固体的液体，该液体的作用是

将所述固体涂覆到基材上。

在一个实施方案中，无机水性涂层含有碱金属聚硅酸盐，如聚硅酸钠、聚硅酸钾或聚硅酸锂，或是它们的混合物。合适的聚硅酸盐涂层可以从本技术领域公知的那些中容易地选择出来。

例如，涂覆液可以含有共-聚硅酸盐，即两种不同碱金属聚硅酸盐的混合物。在一个优选实施方案中，防渗涂覆液含有用化学式 $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ 表示的锂和钾的共-聚硅酸盐，其中 Li_2O 的摩尔百分率是 x ， SiO_2 与 M_2O 的摩尔比是 y ， M_2O 是 $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}$ 。合适地， x 在 0-0.5 之间， y 的值大于 4.6 且至多约为 10。或者， x 为 0.5 至小于约 1， y 的范围为 1-约 10。尽管不是优选的，但当 x 小于 1 时， y 的范围可以为 1-10。参见，例如 WO 97/44379 (1997. 11. 27)。

另一种理想的防渗涂料含有一种分散在碱金属聚硅酸盐(或其混合物)固体基质中的经选择的层状硅酸盐(例如分离成层的蛭石，W. R. Grace 的 MicroLite® 产品)，以使干防渗涂层中层状硅酸盐的重量百分数范围为 1%-99%。参见 WO 97/47694 (1997. 12. 18)。其它无机涂料公开在 WO 97/47695 (1997. 12. 18) 和 WO 97/47678 (1997. 12. 18) 中。选择这些涂料不是对本申请的限制。

以下实施例中更详细地阐述了用在本发明的方法及组合物中的合适的防渗涂料的具体配方。

III. 方法的实施

有益的是，在本发明方法的实施中，预涂了底涂层的薄膜增进了接着将被涂覆的涂覆液对基材的润湿性，并增进了干无机防渗层的粘附性。后一优点表现为，按本发明方法制备的经涂覆产品具有改进的阻气性。

A. 基材

本发明方法特别适用于预涂了底涂层的聚合基材，如聚烯烃，尤其是聚乙烯、聚丙烯、它们的共聚物、和环烯共聚物(COC)如乙烯与降冰片烯的共聚物[US 5,087,677]。一般，聚丙烯薄膜可根据用户的需求进行双轴取向。用该方法涂覆的产品包括(但不限于)聚合薄膜、片材和其它表面。特别优选的被用来按本发明方法涂覆的产品是用前

述聚合物生产的薄膜。在一个特别优选的实施方案中，上述产品是透明的经涂覆薄膜，由 Mobil Chemical Company 生产，名称为 BICOR® 或 PROCOR®。

非必需地，可以在涂覆防渗涂覆液之前对底涂层进行等离子处理、电晕处理、火焰处理、或化学氧化或蚀刻。或者，上述产品可以在至少一个表面或在至少一侧带有一个热合层。这种热合层的实例有乙烯-丙烯共聚物或乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物。

以下实施例中采用的典型的聚烯烃基材是市售的涂有底涂层的双轴取向聚丙烯 (BOPP) 薄膜，由 Mobil Chemical Company 生产。一种优选的薄膜是 Type 310 AB，它两面涂有丙烯酸涂层。已发现，在涂覆涂覆液的前一刻进行辅助电晕处理改进了防渗层的润湿性、均匀性和粘附性，甚至对于在工厂进行了电晕处理的那些薄膜也是如此。

在涂覆水性无机涂层之前使底涂层干燥。电晕处理后，在涂有底涂层的薄膜上涂覆一层具有常规涂层厚度的经选择的水性无机氧化物涂覆液，基材表面上采用的典型涂层厚度（不计底涂层）如为约 100-约 500nm。底涂层可以用本领域的熟练技术人员公知的任何方法涂覆。这些方法包括（但不限于）辊涂法、喷涂法和浸涂法。常规的辊涂法包括（但不限于）采用棒、辊、逆向辊、正向辊、气刀、辊衬刮刀、刮板、凹版和缝口模头的涂覆方法。有关这类涂覆方法的一般性说明可以在下述教科书中找到，如“现代涂覆和干燥工艺 (*Modern Coating and Drying Techniques*)” (E. Cohen 和 E. Gutoff 编辑，VCH 出版公司) 纽约 (1992)，以及“丝网工艺和变换技术及设备 (*Web Processing and Converting Technology and Equipment*)” (D. Satas 编辑，Van Nostrand Reinhold) 纽约 (1984)。立体产品可以用喷涂法或浸涂法涂覆。涂覆方法不是对本发明的限制，而是可以从这些及其它本领域熟练技术人员公知的方法中选择。

在给产品涂覆了防渗涂覆液后，所得产品必须在室温或高于室温的选定温度下干燥。对干燥温度的选择取决于所需的干燥时间；也就是说，加快干燥时间可以通过升高温度来实现，如果可以允许较长的干

燥时间, 则无需升高温度。但是, 本领域的熟练技术人员可以容易地根据需要来调整烘箱温度和暴露时间。干防渗涂层的性能在 25-200℃ 的干燥温度范围内不受影响。本发明方法的一个优点是防渗涂层可以在低温 (<100℃) 下干燥, 这点在对聚丙烯薄膜进行辊涂时是必需的。

作为一个实例, 在 23℃ 和 50% 相对湿度条件下, 按本发明方法涂覆后的所得产品 (例如 Mobil BICOR 薄膜, 1 密耳厚) 具有低于 $10 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ 天 大气压}]$ 的氧气透过率 (OTR)。在优选的实例中, 在 23℃ 和 50% 相对湿度条件下, 可以达到约小于 $5 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ 天 大气压}]$ 的 OTR。在中等规模的反向凹版涂覆实验中, 上述性能的获得比在旋涂实验中更具再现性。

如果给干防渗涂层覆盖一层保护性面涂层, 将可以获得显著改进的性能。该面涂层可以是薄 (一般为, 但不是必须为 1-10 μm 厚) 涂层或是一种层合膜。薄的面涂层可以用各种涂覆方法来涂覆: 辊涂、喷涂、浸涂。通常, 当采用辊涂法时, 优选采用低于 800 英尺/分钟的生产线速度, 更理想的是低于约 500 英尺/分钟。层合膜可以通过将层合层熔融-挤出在防渗涂层上或通过胶粘层压一种第二薄膜来制备。按本发明方法制备的经涂覆产品, 当其具有保护性面涂层时, 在 23℃ 和 50% 相对湿度条件下, 达到了小于 $10 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ 天 大气压}]$ 的 OTR。层合膜提供了弯曲保护, 当表面被层合时性能不会因此而降低。面涂层另外还提供了改进的弯曲性能 (即弯曲后阻气性的保持力) 以及改进的防潮性 (即在高的相对湿度下阻气性的保持力)。

以下实施例说明了本发明的优选组合物和方法。这些实施例仅用来说明而不用来限制本发明的范围。

实施例

实施例 1 - Sterling 7 中等规模实验 1997 年 1 月 9 日

在该实验中, 我们测定了 Mobil Bicor 的预涂了丙烯酸底涂层的薄膜是否会改进锂-钾共-聚硅酸盐防渗涂层 (LiK Sil) 的 OTR。在涂覆涂覆液之前, 我们对市售的预涂了底涂层的薄膜的底涂层进行了电晕处理。采用的是 Bicor Type 310 AB 薄膜, 它是一种双面预涂了底涂

层的薄膜，我们将 LiK Si1 涂层涂覆到薄膜卷的内侧（gage 310（3.1 密耳）Bicor）。对底涂层的电晕处理改进了防渗层的润湿性、均匀性以及粘附性。

我们遵循制备锂-钾共-聚硅酸盐 $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ 的一般性约定，其中总固含量为 12wt%， Li_2O 的摩尔分数 x 是 0.5， SiO_2 与全部碱金属氧化物的摩尔比 y 是 3.64。聚硅酸锂采用的是具有 3.0% w/w Li_2O 和 24.5% w/w SiO_2 的 Inobond® Li 2043 聚硅酸锂溶液（van Baerle）。聚硅酸钾采用的是具有 13.0% w/w K_2O 和 26.85% w/w SiO_2 的 K-4009 硅酸钾溶液（van Baerle）。在连续搅拌下，用 108.1g 蒸馏水稀释 53.1g Inobond® Li 2043 溶液，随后加入 38.8g K-4009 聚硅酸盐。

电晕处理后，我们用 LiK Si1 涂覆 BICOR 120 AB-X 的一面。我们采用辊涂法（凹版）涂覆薄膜，以使 LiK Si1 的干厚度为 0.5μ 。

然后我们在 60°C 的烘箱温度下使薄膜快速干燥。用 Mocon®2/20 测量仪测定氧气透过率（OTR）。每个样品均在 23°C 和 50%相对湿度条件下进行测量。

我们在市售的 Mobil 预涂底涂层的薄膜上的实验结果列在下表 I 中。

表 I
涂有防渗层的 Mobil/Bicor 薄膜

S60 E#	涂覆液	实验 (OTR) 结果	生产线速度
618-A	12% LiK 3.6 F8	14	800
618-B	12% LiK 3.6 F8	9	800
619-A	12% LiK 3.6 F5	0.385	500
619-B	12% LiK 3.6 F5	4.953	500
620-A	12% LiK 3.6 F2	9.516	200
620-B	12% LiK 3.6 F2	9.031	200
620-E	12% LiK 3.6 F2	10	200
620-F	12% LiK 3.6 F2	8	200
620-G	12% LiK 3.6 F2	8	200
620-H	12% LiK 3.6 F2	6	200

总之，在 200、500 和 800 英尺/分钟的速度下，在市售基材上我们发现防渗性为小于 $10 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ 天 大气压}]$ (CMD)。未预涂底涂层的薄膜其结果一般在 25-70 CMD 这样一个变化较大的范围内。

实施例 2 - Sterling 8 结果

采用与以上实施例 1 中所述约定相同的约定，我们在较低的两条生产线速度（500 和 200）下评定涂覆条件。锂-钾共聚硅酸盐的总固含量为 18%或为 12%，如下表 II 中所指明的。

除了另外说明，全部 OTR 均在 23℃ 和 50% RH 下进行测量。

表 II

		测量指标	结果	速度
708-A	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5A)	OTR	6.936	500 英尺/分钟
708-B	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5A)	OTR	3.824	
708-C	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5A)	OTR	7.729	
708-D	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5A)	OTR	4.156	
710-A	(Cor20-2.5)/18%LiKSi14:1(F2B)	OTR	8.564	200 英尺/分钟
710-B	(Cor20-2.5)/18%LiKSi14:1(F2B)	OTR	3.845	
710-C	(Cor20-2.5)/18%LiKSi14:1(F2B)	OTR	4.720	
710-D	(Cor20-2.5)/18%LiKSi14:1(F2B)	OTR	漏侧	
711-A	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5B)	OTR	4.572	500 英尺/分钟
711-B	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5B)	OTR	16	
711-C	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5B)	OTR	13	
711-D	(Cor42-2.1)/18%LiKSi14:1(F5B)	OTR	10	
713-A	(Cor)/12%LiKSi14:1(F2)	OTR	3.848	200 英尺/分钟
713-B	(Cor)/12%LiKSi14:1(F2)	OTR	3.886	
713-C	(Cor)/12%LiKSi14:1(F2)	OTR	13	
713-D	(Cor)/12%LiKSi14:1(F2)	OTR	8.052	
714-A	(Cor)/12%LiKSi14:1(F5)	OTR	21	500 英尺/分钟
714-B	(Cor)/12%LiKSi14:1(F5)	OTR	4.313	
714-C	(Cor)/12%LiKSi14:1(F5)	OTR	5.040	
714-D	(Cor)/12%LiKSi14:1(F5)	OTR	失败	

我们的实验表明，在较低的速度下，我们发现结果一致为 10 OTR 以下。

以上所列举的所有文献均结合入本文供引用。对本发明的许多改进和变化均包含在以上的说明书中，预计这对本领域的熟练技术人员来说是显而易见的。并认为对本发明组合物和方法的这种改进属于附加权利要求的范围之内。