



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107384145 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201710341104.2

(22) 申请日 2017.05.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107384145 A

(43) 申请公布日 2017.11.24

(30) 优先权数据

16169889.9 2016.05.17 EP

(73) 专利权人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 安德烈·海宁 布鲁诺·凯勒

于尔根·哈特曼 托马斯·阿诺德

迈克尔·瓦尔德豪斯

莫妮卡·马尔兹

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038

代理人 宓霞

(51) Int.Cl.

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

C09D 151/00 (2006.01)

C09D 153/02 (2006.01)

C09D 151/04 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C09J 167/00 (2006.01)

C09J 167/06 (2006.01)

C09J 151/00 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

C09J 151/04 (2006.01)

C09J 151/08 (2006.01)

(56) 对比文件

DE 102014208608 A1, 2015.11.12

DE 10150898 A1, 2002.08.22

审查员 曹宇奇

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

用于涂布和密封透明塑料箔的直接粘合性的透明可热封粘结剂

(57) 摘要

本发明公开了可以使用基于含苯乙烯的共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、至少一种聚酯和任选粘附促进剂的可热封漆提供用于透明PET包装箔的透明可热封涂层,以及用这种漆涂布的箔的密封方法。在此令人惊奇的是,尽管使用在光学上与聚酯和聚甲基丙烯酸酯不相容的基于含苯乙烯的聚合物的橡胶,该可热封涂层的透明性仍然非常高。

1. 适用于密封各种类型的基底并包含成膜分散体的可热封涂料体系,其特征在于这种分散体包含总共25重量%至65重量%的组分A、B和C的混合物,其中这种混合物由下列组分组成:

15重量%至50重量%的聚酯或聚酯混合物作为聚合物类型A,

15重量%至50重量%的聚(甲基)丙烯酸酯或两种或更多种聚(甲基)丙烯酸酯的混合物作为聚合物类型B和

15重量%至40重量%的一种或多种包含重复苯乙烯单元的橡胶作为聚合物类型C,

在每种情况下基于聚合物类型A、B和C的整个组成计,其中组分A、B和/或C任选地完全或在一定程度上为接枝共聚物AB或CB的形式,

其特征在於聚合物类型C是SEBS、接枝SEBS、SEB、主要由苯乙烯和具有至少12个碳原子作为烷基结构部分的(甲基)丙烯酸酯构成的共聚物,或这些组分中至少两种的混合物,

且所述分散体的固含量为25至70重量%。

2. 根据权利要求1的涂料体系,其特征在於所述聚合物类型A是通过衣康酸的共缩聚制成的具有700至5000g/mol的数均摩尔质量 $M_n$ 的聚酯A1、没有双键的具有5000至50 000g/mol的数均摩尔质量 $M_n$ 的聚酯A2或者这两种聚酯A1和A2的混合物。

3. 根据权利要求2的涂料体系,其特征在於存在这两种聚酯A1和A2的混合物,其中聚酯A1的数均摩尔质量 $M_n$ 为2000至4000g/mol,聚酯A2的数均摩尔质量 $M_n$ 为10 000至35 000g/mol,且基于包括任选的成分AB和CB在内的聚合物类型A、B和C的整个组成计,所述涂料体系包含1重量%至15重量%的聚酯A1和10重量%至50重量%的聚酯A2。

4. 根据权利要求2或3的涂料体系,其特征在於所述含衣康酸的聚酯A1包含基于所用多羧酸的总量计0.1至20摩尔%的比例的衣康酸。

5. 根据权利要求4的涂料体系,其特征在於所述含衣康酸的聚酯A1包含基于所用多羧酸的总量计2至8摩尔%的比例的衣康酸。

6. 根据权利要求1至3的任一项的涂料体系,其特征在於所述聚合物类型AB和CB是具有分别由聚酯制成或由橡胶制成的主链并具有由聚(甲基)丙烯酸酯制成的侧链的接枝共聚物。

7. 根据权利要求1至3的任一项的涂料体系,其特征在於组分C是SEBS,或是SEBS和SEB的混合物,或是主要由苯乙烯以及具有至少12个碳原子的脂肪醇的(甲基)丙烯酸酯或氢化的羟基封端聚丁二烯的(甲基)丙烯酸酯构成的共聚物。

8. 根据权利要求1至3的任一项的涂料体系,其特征在於组分C是用丙烯酸、用甲基丙烯酸、用马来酸和/或用马来酸酐接枝的SEBS。

9. 根据权利要求7的涂料体系,其特征在於组分C包含8至45重量%的比例的重复苯乙烯单元。

10. 根据权利要求7的涂料体系,其特征在於根据ISO 1133-1在200℃的温度下用5kg负荷测得的组分C的熔体流动指数为1至40g/10min。

11. 根据权利要求10的涂料体系,其特征在於根据ISO 1133-1在200℃的温度下用5kg负荷测得的组分C的熔体流动指数为4至10g/10min。

12. 根据权利要求1至3的任一项的涂料体系,其特征在於这种分散体包含总共35重量%至60重量%的组分A、B和C的混合物,其中这种混合物由下列组分组成:

25重量%至45重量%的聚酯或聚酯混合物作为聚合物类型A,

25重量%至45重量%的聚(甲基)丙烯酸酯或两种或更多种聚(甲基)丙烯酸酯的混合物作为聚合物类型B和

20重量%至35重量%的一种或多种包含重复苯乙烯单元的橡胶作为聚合物类型C,在每种情况下基于聚合物类型A、B和C的整个组成计。

13. 根据权利要求1至3的任一项的涂料体系,其特征在于这种分散体包含总共40重量%至55重量%的组分A、B和C的混合物,其中这种混合物由下列组分组成:

30重量%至40重量%的聚酯或聚酯混合物作为聚合物类型A,

30重量%至40重量%的聚(甲基)丙烯酸酯或两种或更多种聚(甲基)丙烯酸酯的混合物作为聚合物类型B和

25重量%至30重量%的一种或多种包含重复苯乙烯单元的橡胶作为聚合物类型C,在每种情况下基于聚合物类型A、B和C的整个组成计。

14. 根据权利要求1至3的任一项的涂料体系,其特征在于所述聚合物类型B是通过由选自以下的组分组成的单体混合物的共聚获得的共聚物:(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丙酯和/或异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸的C8-至C22-脂肪醇酯。

15. 将聚酯箔或PET涂布的箔密封到聚苯乙烯、聚酯和聚氯乙烯上的方法,其特征在于用根据权利要求1至14任一项的涂料体系涂布所述箔,将涂层干燥,并将所述箔的涂布侧置于由聚苯乙烯、聚酯或PVC制成的要密封的材料上,并在120至220°C的温度下和在1至6巴的压力下密封0.1至1.5秒的时间。

## 用于涂布和密封透明塑料箔的直接粘合性的透明可热封粘结剂

### 技术领域

[0001] 透明食品包装在所有食品行业中的重要性不断增长,因为其允许消费者在购买期间直接看到食品。食品生产者特别利用光学性质改进其产品的销售。包装越来越多地不仅由聚烯烃类材料(PE、PP、PS)生产,还由透明聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或由其它聚酯,例如聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚乳酸(PLA)或聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT)生产。为了这种包装的可靠密封,也需要不损害食品的所需外观的透明粘结剂。在此可以例如相对于聚苯乙烯容器、PVC容器和聚酯容器密封聚酯箔。该粘结剂在此不仅具有良好的密封接缝强度值,还特别具有良好的透明性以及优异的施加特性。

### 背景技术

[0002] 在食品技术中,特别是在乳制品,例如酸奶罐的情况下,除传统铝盖外用于密封塑料容器的盖子主要是由聚酯,特别是聚乳酸(PLA)或无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET36箔)制成的盖子。为了提供密封并同时提供食品和箔材料之间的香气阻隔,这些盖子在用可密封漆涂布后使用。

[0003] 这一市场中由来已久的一个要求是透明PET箔的密封。这种类型的盖材料提供获得新式食品包装的途径。但是,当使用现有技术的可热封漆时,还不可能提供这种类型的包装并同时提供很好的密封接缝强度值,因为已描述的可热封涂层对这些用途而言不够透明。

[0004] PET箔的密封通常借助聚乙酸乙烯酯或聚乙烯/聚乙酸乙烯酯或借助聚酯漆实现。尽管这些体系是透明的,但它们没有理想的热封接缝强度值,有时需要与粘附促进剂如PVC共聚物混合以实现在箔上的粘合,并且无法实现对各种罐材料的密封。

[0005] DE 35 31 036描述了可通过共挤制备并且由用抗冲击聚苯乙烯、嵌段共聚物和润滑剂制成的可密封层构成的塑料箔。这一体系再次无法以透明形式制备,即使实际PET箔具有很高透明性。还已知的是,由于较低密封接缝强度,共挤箔在要实现的密封接缝强度值方面不如其中漆在干燥过程中可发生所需微相分离的涂布体系优选。

[0006] EP 0 406 681的一个目的是改进可通过根据DE 35 31 036的共挤法制成的聚苯乙烯基箔,尤其为了提高加工宽容度和加工可靠性。根据EP 0 406 681,通过共挤法或通过层压制成的、由两个层A和C和任选层B以及任选在每种情况下粘附促进剂层D构成的可密封塑料箔满足这些要求。但是,这些体系在制备上复杂并且也不透明。

[0007] EP 1 891 174和EP 1 989 258又描述了由至少一种聚烯烃、一种聚甲基丙烯酸酯、一种聚酯和一种聚烯烃-接枝-聚甲基丙烯酸酯共聚物组成的可热封分散体。根据EP 1 891 258的分散体在此额外包含聚酯-接枝-聚甲基丙烯酸酯共聚物。但是,聚烯烃的比例在此在每种情况下为基于该分散体的固含量计的至少10重量%。尽管因此也可以相对于聚丙烯(PP)作为罐材料不仅密封铝箔,还密封PET箔,但该涂层几乎没有透明性并通过复杂并因此昂贵的方法制备。这抑制了广泛应用。

[0008] EP 2 495 282又描述了用于相对于聚苯乙烯罐封合PET箔的可热封分散体。这一分散体仅包含聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯和聚酯-接枝-聚甲基丙烯酸酯共聚物。但是,已经发现,这些分散体只有相对较短的贮存寿命。

[0009] 相对于基于漆体系的可热封层,原则上可以说,迄今可购得的粘结剂无一可以在同时确保必要的可密封性质,特别是热封接缝强度值、通用可密封性和易开性的同时满足对光学性质的要求。还不存在已有的直接粘合在聚酯箔上的透明无PVC粘结剂。

[0010] 原则上也可以和优选使用挤出技术制备可热封涂层。因此通常可以在可热封层的透明性和可靠封合方面实现高成功度。用于这一目的的材料实例是聚烯烃,例如PE或PP,改性聚烯烃,例如EMA、EMAA或EAA,和乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。这种技术的缺点是箔的复杂结构和与其相关地,一方面制备方法难控制,另一方面,由此密封的包装的不均匀打开,这又令消费者不满。另外,各种可密封层不直接粘合在所用的箔上。

[0011] 相反,漆体系具有使用更灵活、间隙尺寸更小的优点,因此仍广泛使用,特别是在欧洲。这种类型的漆体系经常实现不足的透明性并且仅适用于铝箔和PET箔。

## 发明内容

[0012] 目的

[0013] 本发明的一个目的是通过开发和配制合适的聚合物,提供具有透明外观的适合相对于各种罐材料,特别是相对于聚苯乙烯、聚酯或PVC密封PET箔和PET涂布箔的无PVC可热封漆。

[0014] 该箔材料的聚酯在此特别是复合纸-聚对苯二甲酸乙二醇酯材料、单面铝层压PET箔(AluPET)、聚乳酸(PLA)以及由无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯(例如PET36)制成的箔。

[0015] 本发明的一个特定目的在于,与现有技术相比,在罐材料上用可热封漆涂布具有明显更好的透明性以及高密封接缝强度值和在打开期间的均匀剥离行为(“平滑剥离”)。改进的透明性在此是指这种层在可热封涂层的常规厚度下的雾度应小于15%,理想地小于6%。

[0016] 另一目的是在使用常用于塑料箔的热封的周期时间的同时实现足够高的封口强度值。用该材料涂布的箔在此可相对于各种材料密封,特定实例是PET、聚苯乙烯(PS)、PLA以及聚丙烯(PP)。

[0017] 此处的特定意图在于,该包装具有牢固封口,但又能容易且均匀地打开(“平滑&容易剥离”)。该粘结剂除可热封性质外还必须具有1000至5000mPas的可加工动态粘度以及高于35重量%的最大化固含量,并且必须在价格上具有竞争力。

[0018] 另一目的是实现用该新型材料密封过程中的高线速度,并允许使用快干溶剂。

[0019] 另一目的是实现直接在密封后的相对高温下的高接合强度(高耐热性),因为这实现食品包装机在箔密封过程中的短周期时间。

[0020] 没有明确提到的其它问题将从下面的说明书、权利要求书和实施例的整体明显看出。

[0021] 目的的实现

[0022] 通过适用于密封各种类型的基底并包含成膜分散体的可热封涂料体系实现了这些目的,其特征在于这种分散体包含总共25重量%至65重量%,优选35重量%至60重量%,

特别优选40重量%至55重量%的组分A、B和C的混合物,其中所述分散体的总固含量为25至70重量%。这种混合物的特征在此在于下列组成:

[0023] 15重量%至50重量%,优选25重量%至45重量%,特别优选30重量%至40重量%的聚酯或聚酯混合物作为聚合物类型A,

[0024] 15重量%至50重量%,优选25重量%至45重量%,特别优选30重量%至40重量%的聚(甲基)丙烯酸酯或两种或更多种聚(甲基)丙烯酸酯的混合物作为聚合物类型B和

[0025] 15重量%至40重量%,优选20重量%至35重量%,特别优选25重量%至30重量%的一种或多种具有重复苯乙烯单元的橡胶作为聚合物类型C。

[0026] 该混合物中的组分A、B和C的比例在此在每种情况下基于聚合物类型A、B和C的整个组成计。组分A、B和/或C在此也可完全或在一定程度上为接枝共聚物AB和/或CB的形式。该混合物优选由聚合物类型A、B和C和由其形成的接枝共聚物AB和CB组成。

[0027] 特别地,已经令人惊奇地发现,这种分散体在包含聚合物类型C时具有很好的热封性质。根据本发明,这种聚合物类型C是SEBS、接枝SEBS、SEB、主要由苯乙烯和具有至少12个碳原子作为烷基结构部分的(甲基)丙烯酸酯构成的共聚物,或是这些组分中至少两种的混合物。

[0028] 聚合物类型AB和CB特别优选是具有分别由聚酯和橡胶制成的主链并具有由聚(甲基)丙烯酸酯制成的侧链的接枝共聚物。聚酯-接枝-聚(甲基)丙烯酸酯AB的侧链B的组成在此例如完全可以不同于在接枝共聚物CB中接枝到橡胶C上的聚(甲基)丙烯酸酯侧链B的组成。

[0029] 合适的粘结剂特别优选由高分子量粘合性(adhesive)聚酯、橡胶、聚甲基丙烯酸酯(由甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸丁酯构成)和可接枝的中等分子量聚酯(聚合物类型A1的一个实施方案)的混合物构成。也可以使用基于聚烯烃或基于聚酯的增粘剂(在这种情况下作为聚合物类型A2)调节剥离性质。合适的溶剂特别是乙酸丙酯、其它乙酸酯、甲乙酮(MEK)和这些的混合物。这种粘结剂可涂布各种聚酯箔,例如铝金属化的PET箔(AluPET)、由纸和金属化PET制成的复合箔和各种厚度的PET箔,以及铝箔,并可将这些密封到透明PET罐或透明PS罐上。涂布的PET36箔的透明性在低于15%雾度,优选<10%雾度的范围内。为了将PET36密封到APET上,热封强度为>6.0N/15mm。

[0030] 已经令人惊奇地发现,使用本发明的分散体作为可热封涂料在塑料箔的热封过程中所用的常见周期时间下实现足够高的封合强度值。还实现甚至直接在密封后的相对高温下的高接合强度和随之产生的高耐热性。因此可以实现密封过程中的短周期时间。

[0031] 本发明的组合物的其它优点是,在各种市售聚酯箔上,例如相对于PS的良好粘合,实例是mixpap、PET36和AluPET,或甚至在铝箔类箔上。

[0032] 在打开时的剥离行为中可看出另一些优点,例如平滑剥离和完全不存在拉丝。

[0033] 本发明的涂层还具有比现有可热封涂层更好的透明性,尽管该粘结剂本身没有表现出改进的透明性。本发明的组合物还可通过相对简单的制备方法获得。

[0034] 聚合物类型A

[0035] 本领域技术人员原则上能容易选择适用于本发明的涂料组合物的聚合物类型A的聚酯。在此可以使用很宽范围的聚酯。本领域技术人员可用的选择标准特别是聚酯在相应的溶剂中的溶解度和-对于食品接触应用而言-这种组分在食品立法下的相应许可。

[0036] 可优选用作本发明中的聚合物类型A的材料一方面是具有衣康酸作为单体单元的共聚酯(聚酯A1)。另一方面根据本发明同样优选使用无含可聚合双键的单体并且数均摩尔质量( $M_n$ )大于5000g/mol的聚酯(聚酯A2),并且其因此导致与PET箔的粘合。

[0037] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,聚合物类型A是通过衣康酸的共缩聚制成的具有700至5000g/mol,优选2000至4000g/mol的数均摩尔质量 $M_n$ 的聚酯A1和没有双键的具有5000至50 000g/mol,优选10 000至35 000g/mol的数均摩尔质量 $M_n$ 的聚酯A2的混合物。任选的聚合物类型AB的组分在此仅包含聚酯A1作为聚合物类型A。

[0038] 特别地,基于聚合物类型A、B和C的整个组成计(包括任选成分AB和CB,包括聚合物类型AB中的聚酯A1的比例),这一优选涂料体系包含1至15重量%,优选5至12重量%,非常特别优选7至10重量%的聚酯A1和10至50重量%,优选20至40重量%,非常特别优选25重量%至35重量%的聚酯A2。

[0039] 作为所述特别优选的实施方案的替代方案,该涂料体系还可包含其它聚合物类型A,它们完全或仅在一定程度上是通过衣康酸的共缩聚制成并特别优选具有与上文对聚酯A1所描述的那些相同的性质的聚酯。所用聚酯还另选可能都不具有任何双键,因此这些都不可用于任何接枝。同样属于本发明的这种类型的体系这样不会含接枝共聚物AB。也还存在符合对聚合物类型的其它要求的其它可能的变化方案。

[0040] 聚酯A1优选具有线性或支化结构并以20至150mg KOH/g,优选25至50mg KOH/g的OH值,低于10mg KOH/g,优选低于5mg KOH/g,特别优选低于2mg KOH/g的酸值和700至5000g/mol,优选2000至4000g/mol的数均摩尔质量为特征。根据DIN 53240-2测定羟基值(OHN)。根据DIN EN ISO 2114测定酸值。通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定摩尔质量。根据DIN 55672-1在四氢呋喃洗脱剂中表征样品。

[0041] 聚酯A1中的衣康酸含量特别可以为基于所用多羧酸总量计的0.1摩尔%至20摩尔%,优选1摩尔%至10摩尔%,非常特别优选2摩尔%至8摩尔%。在其他方面中,用于本发明的共聚酯的多羧酸的性质本身视需要而定。因此可能存在脂族和/或脂环族和/或芳族多羧酸。表述“多羧酸”是指优选带有多于一个,特别优选两个羧基的化合物;与公认定义的区别在于在特定实施方案中,所述表述也涵盖单羧酸。

[0042] 具有相对短链的脂族多羧酸的实例是琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、十四烷二酸和十八烷二酸。脂环族多羧酸的实例是环己烷二甲酸的异构体。芳族多羧酸的实例是苯二甲酸和偏苯三酸的异构体。也任选可以使用其可酯化衍生物,例如相应的低碳烷基酯或环酐,代替游离多羧酸。

[0043] 用于本发明的羟基聚酯的多元醇的性质本身视需要而定。因此可存在脂族和/或脂环族和/或芳族多元醇。表述“多元醇”是指优选带有多于一个,特别优选两个羟基的化合物;与公认定义的区别在于在特定实施方案中,所述表述也涵盖单羟基化合物。

[0044] 多元醇的实例是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、1,12-十二烷二醇、新戊二醇、丁基乙基-1,3-丙二醇、甲基-1,3-丙二醇、甲基戊二醇、环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇及其混合物。

[0045] 表述“芳族多元醇”是指芳族多羟基化合物,例如氢醌、双酚A、双酚F、二羟基萘等与环氧化物,例如环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物。存在的多元醇也可以是醚二醇,即基于例如乙二醇、丙二醇或1,4-丁二醇的低聚物或聚合物。特别优选的是直链脂族二醇。

[0046] 羟基聚酯的合成可以不仅使用多元醇和二羧酸,还使用内酯。

[0047] 本发明的聚酯A1通过传统上用于缩合(缩聚)反应的方法制备。

[0048] 对本发明目的而言同样优选的聚酯A2特别具有线性或任选轻微支化的结构并优选以1至15mg KOH/g,优选5至10mg KOH/g的OH值,低于10mg KOH/g,优选低于5mg KOH/g,特别优选低于2mg KOH/g的酸值和5000至50 000g/mol,优选10 000至35 000g/mol的数均摩尔质量 $M_n$ 为特征。聚酯A2的玻璃化转变温度( $T_g$ )还特别有利地在25至45℃,优选30至35℃的范围内。根据DIN EN ISO 11357-1通过DSC(差示扫描量热法)测量玻璃化转变温度。给出的数值取自第二加热周期。

[0049] 在聚酯A2类型的材料的情况下,必要的是不使用包含易于(amenable)与(甲基)丙烯酸酯聚合的双键的单体;这例如意味着不存在衣康酸。

[0050] 在其他方面中,聚合物类型A2的制备通常可使用与上文在类型A1的描述中提到的那些相同的单体。

[0051] 聚合物类型B

[0052] 聚合物类型B可例如在本发明的分散体的制备过程中与接枝共聚物AB一起形成。任选产品成分AB中的这些B链的组成同样对应于下文的描述。这同样适用于任选成分CB的B链。单个组分B在此完全可以彼此不同,和/或组成B的许多不同聚合物同样可以彼此一起存在。优选下文适用于所有这些成分B的组成:

[0053] 聚合物类型B被定义为由聚丙烯酸酯序列和/或聚甲基丙烯酸酯序列构成。例如为相应的均聚物或共聚物形式的这些材料本身可溶于溶剂体系L。聚合物B通常由标准的甲基丙烯酸酯和任选丙烯酸酯构成。聚合物类型B特别由MMA、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸乙酯和/或(甲基)丙烯酸丙酯构成。措辞“(甲基)丙烯酸酯”在此是指甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯的混合物。用于聚合物类型B的其它合适的单体例如可见于EP 1 989 258,但在该文献中同样列举的官能单体根据本发明限于OH官能团、酸官能团和甲硅烷基官能团。

[0054] 聚合物类型B特别优选是通过单体混合物的共聚获得的共聚物。这种聚合物混合物在此特别优选由选自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丙酯和/或异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸的C8-至C22-脂肪醇酯的组分组成。

[0055] 大于50重量%,优选80重量%至100重量%的聚合物类型B非常特别优选由MMA和/或甲基丙烯酸丁酯构成。

[0056] 为了提供相对于特定材料的热封强度的额外提高,可存在最多至20重量%,优选最多至10重量%,特别优选0至5重量%的共聚的官能单体。这些官能单体可以例如是酸,特别是丙烯酸、甲基丙烯酸或衣康酸。稍微较不优选的是具有OH基团的单体,特别例如(甲基)丙烯酸2-羟乙酯或(甲基)丙烯酸3-羟丙酯。

[0057] 聚合物类型B还可包含链转移剂以建立所需分子量范围。可提到的含硫链转移剂的实例是MTMO、(3-巯基丙基)三甲氧基硅烷和n-DDM(正十二烷基硫醇)。

[0058] 有利地针对所需的技术功能选择聚合物B的特定比例和组成。

[0059] 组分B也可以特别是各种聚(甲基)丙烯酸酯的混合物形式,其中这些各种(甲基)丙烯酸酯组合物中仅一种形成聚合物组分AB或者是CB的成分B。

[0060] 聚合物类型C

[0061] 根据本发明, 聚合物类型C是SEBS、接枝SEBS、SEB、主要由苯乙烯和具有至少12个碳原子作为烷基结构部分的(甲基)丙烯酸酯构成的共聚物, 或是这些组分中至少两种的混合物。

[0062] 组分C优选是SEBS, 是用丙烯酸、用甲基丙烯酸、用马来酸和/或用马来酸酐接枝的SEBS, 是SEBS和SEB的混合物, 或是主要由苯乙烯以及具有至少12个碳原子的脂肪醇或氢化的羟基封端聚丁二烯的(甲基)丙烯酸酯构成的共聚物。当该材料是氢化的羟丙基封端聚丁二烯的酯时, 后一备选方案已证实特别有利。

[0063] 无论聚合物类型C的组成的其它方面如何, 8至45重量%, 优选10至35重量%的组分C中的重复苯乙烯单元的比例已证实特别有利。

[0064] 与上述内容无关地, 以及除上述内容以外额外地, 根据ISO 1133-1在200℃的温度下用5kg负荷测得的组分C的特别有利的熔体流动指数为1至40g/10min, 优选4至10g/10min。熔体流动指数是可以相对容易和精确地测定并反映聚合物类型C的聚合物的链长、链长分布和微结构的重要组合的量。令人惊奇地, 这些性质及其组合也看起来影响热封性质。

[0065] SEBS是具有完全或主要由重复苯乙烯单元构成的外嵌段的三嵌段共聚物。相反, 中间嵌段是主要或完全由重复乙烯单元和重复丁烯单元构成的共聚物。

[0066] 与其类似地, SEB是只有一个主要或完全由重复苯乙烯单元构成的嵌段的二嵌段共聚物。

[0067] SEB和SEBS都可以以纯聚合物的形式购得。纯SEBS的一个实例是得自Kraton的Kraton G-1650E。但是, 这两种聚合物也经常以SEBS和SEB的混合物的形式出售。特别合适的实例是具有大约30重量%SEB含量的Kraton G-1657和具有大约70重量%SEB含量的Kraton G-1726。

[0068] 聚合物类型AB

[0069] 任选存在的接枝聚合物AB的制备

[0070] 本发明的制备接枝共聚物AB的方法的特征在于下文稍后描述的合适引发剂与可接枝基团, 特别是与A类型的聚合物中的重复衣康酸单元的双键的反应, 以形成用于(甲基)丙烯酸酯的自由基聚合的反应性中心。表述“反应性中心”是指含有一个或多个用于自由基聚合的引发剂单元的聚合物链。这些引发剂单元可以同时或在不同的时间形成。因此也非常可能仅在其它衣康酸单元处形成的其它自由基已通过终止反应失活后才活化衣康酸单元。

[0071] 接枝聚合物AB通常通过在适合此目的的反应条件下在组分A上接枝产生组分B的单体制成。相应地, 聚合物类型AB优选是具有由聚酯制成的主链和由聚(甲基)丙烯酸酯制成的侧链的接枝共聚物。

[0072] 例如, 在聚合条件下为惰性并通常具有高于工艺温度的沸点的合适溶剂中制备含衣康酸的聚酯的浓度为10至65重量%, 优选30至45重量%的溶液。可用的溶剂的实例是乙酸酯, 如乙酸乙酯、乙酸丙酯或乙酸丁酯, 脂族溶剂, 如异辛烷, 脂环族溶剂, 如环己烷, 和羧基类溶剂, 如丁酮。

[0073] 将产生聚合物类型B的单体添加到这些聚酯溶液中, 并在添加一种或多种优选过

氧化物类自由基引发剂的情况下在-10℃至100℃的温度下在通常4至8小时的时间内进行聚合。理想的是将转化率最大化。所用的自由基引发剂优选是偶氮化合物,如AIBN或过酸酯,如过辛酸叔丁酯。引发剂浓度取决于所需接枝位点数和链段B的所需分子量。引发剂浓度通常为基于该聚合物计的0.1至3重量%。

[0074] 也可以同时使用链转移剂以建立链段B的所需分子量。合适的链转移剂的实例是硫链转移剂,特别是包含巯基的链转移剂,例如关于聚合物类型B的部分中描述的链转移剂。链转移剂的浓度通常是基于整个聚合物计的0.1重量%至1.0重量%。

[0075] 聚合物类型AB的接枝共聚物不仅可通过所述溶液聚合法合成,也可本体合成。为此,在引发自由基聚合前,将聚酯溶解在(甲基)丙烯酸类单体混合物中。

[0076] 自由基引发剂另选也可用作聚酯熔体中的初始进料,然后将单体混合物与其混合。

[0077] 聚合物类型CB

[0078] 接枝聚合物CB通常通过任选借助合适的乳化剂,制备组分C的分散体并在适合此目的的反应条件下在其上接枝产生聚合物类型B的单体制成。合适的CB类型的乳化剂的制备方法本身是已知的:例如可以通过转移接枝法进行:(也参见Houben-Weyl, Methoden der Org.Chemie[有机化学方法],第1411卷,第114页,H.A.J.Battaerd,G.W.Tregear, Polymer Reviews,第16卷,Interscience(1967))。

[0079] 例如,在聚合条件下为惰性并通常具有高于工艺温度的沸点的合适溶剂中制备聚合物类型C的聚合物的浓度为10至50重量%,优选20至40重量%的溶液。可用的溶剂的实例是乙酸丁酯、脂族、脂环族和芳族烃,以及这些的混合物。将单体以所需比率添加到这些溶液中,并在添加一种或多种优选过氧化物类自由基引发剂的情况下在50℃至120℃的温度下,通常在4至8小时的时间内进行聚合。理想的是将转化率最大化。优选使用过酸酯,如过辛酸叔丁酯。引发剂浓度取决于所需接枝位点数和链段B的所需链长。引发剂浓度一般为基于该聚合物计的0.2至3.0重量%。

[0080] 也可以同时使用链转移剂以建立链段B的所需分子量。合适的链转移剂的实例是硫链转移剂,特别是包含巯基的链转移剂,例如关于聚合物类型B的部分中列举的那些。链转移剂的浓度一般是基于整个聚合物计的0.1至1.0重量%。制备接枝聚合物CB的另一方法提供聚烯烃的氢过氧化作为第一步骤。由此形成的位于链中的氢过氧化物基团可在后续阶段中引发乙烯基单体的接枝聚合(参见H.A.J.Battaerd,G.W.Tregear, Polymer Reviews, 上述引文)。

[0081] 在一个特定实施方案中,可以将聚合物类型B同时接枝到聚合物类型A上和接枝到聚合物类型C上以产生接枝共聚物AB和CB。侧链B在此具有相同(统计)组成。与此平行地形成聚合物类型B的均聚物。

[0082] 另选,也可以将聚合物类型AB和CB共混,但在此优选同时合成,因为这产生更稳定的分散体。相分离可能不像简单共混的情况中那样成问题。

[0083] 在第三备选方案中,在之前接枝的聚合物类型CB、未接枝聚合物类型C和在聚合物类型CB的合成过程中形成的聚合物类型B存在下合成聚合物类型AB。在这一程序中,可能在聚合物类型CB上形成附加侧链并形成附加聚合物CB。因此实际上可能存在具有不同组成的侧链B的聚合物类型CB。

[0084] 类似地并具有类似效果的是,也可以在聚合物类型AB、A和B存在下合成聚合物类型CB。

[0085] 本发明的涂料组合物除所述聚合物类型A、B、AB、C和CB外还可包含其它组分,如粘附促进剂、稳定剂、磨损改进剂或抗氧化剂。这些基于聚合物的附加材料的实例是聚合物类型E和E<sub>A</sub>。

[0086] 含聚合物类型E的配方是用于改进铝粘合的选项:在将箔打底漆或在将0.1至10重量%,优选0.1至5重量%的改进粘合的三元共聚物添加到漆配方中后,可以观察到A1粘合的改进。所用产品的一个实例是**VINYLLITE**® VMCH (Union Carbide出售)。

[0087] 可以任选添加聚合物类型E<sub>A</sub>以减轻加工过程中的可能磨损。可用的材料的一个实例是聚酰胺,例如**VESTOSIND**® 2159类型的聚酰胺 (Evonik Ind. AG)。在配方中添加的它的比例可以为0.1至10重量%,优选0.1至5重量%。

[0088] 溶剂体系

[0089] 本发明的涂料组合物除聚合物类型A、B和C和任选接枝聚合物AB和CB以及其它任选添加物质外还包含溶剂体系L。

[0090] 要用于溶剂体系L的溶剂的选择使得它们满足塑料和金属的涂布技术的要求。要用的溶剂-任选混合物-应该为惰性并且整个混合物应是无毒害的,沸点理想地在760托下不超过105°C。

[0091] 可用溶剂的一个实例是脂族羧酸与脂族醇的酯、酮和脂族烃的混合物。脂族羧酸的实例是乙酸和丙酸。可用的脂族醇是乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、2-甲基-1-丙醇和2-甲基-2-丙醇。酮的合适实例是丙酮和甲乙酮。脂族烃的特定实例是戊烷、己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、十一烷和十二烷。脂族烃也可以是它们的异构体混合物或掺混物的形式。也可以使用环烷烃和取代环烷烃。

[0092] 上述溶剂的混合物也可用于该载体体系。基于在本发明中关注的聚合物分散体计,溶剂体系的比例可以例如为75重量%,或在特别有利的情况下少至30重量%,优选小于67重量%,在实际情况中大多为55重量%至40重量%。

[0093] 还可添加到适用于密封各种类型的基底的可热封涂料体系中的其它材料是,如所述,常用于热封的助剂和添加剂。

[0094] 令人惊奇地,已经发现,只有这三种物理上以及光学上不相容的材料A、B和C的正确组合才能在用于食品的透明聚酯箔上产生足够透明的涂层。由各单独材料或由两种材料的混合物在透明聚酯箔上制备涂层从未实现所有性质的所需组合。例如,基于聚合物类型A的涂层在聚酯箔(PET36)上仍具有足够的粘合和很好的透明性并相对于无定形聚酯罐材料(APET)具有一定的密封性质,但相对于聚苯乙烯(PS)的密封完全丧失。聚合物类型B和C在PET36箔上表现出不足的粘合性质。

[0095] 优选的是除聚合物类型A、B和C外还存在接枝共聚物AB和CB中的至少一种或特别是存在AB和CB的混合物。如果所有这三种聚合物类型在升高的温度(80°C)下混合在一起而不添加这些接枝共聚物,则所得有机分散体在储存过程中经常有可能解混。然后在这种分散体可作为粘结剂施加到箔上之前需要另一混合程序。

[0096] 只有根据本发明进行才可实现该粘结剂的所需功能性。为此目的优选使用聚合物

类型A的含衣康酸的聚酯(特别优选在制备方法过程中在其上接枝(甲基)丙烯酸酯单体)增容这三种聚合物类型。还优选通过(甲基)丙烯酸酯单体部分接枝到聚合物类型C上产生另外的相容性组分,使得在最理想的情况下在该制备方法结束时,所有这三种聚合物类型彼此一起存在于有机溶剂中并且不会发生由密度和极性差异造成的解混。另一方面,聚合物类型C的使用带来经干燥的漆中的微相分离,特别是利用长脂族聚合物链。令人惊奇地,聚合物类型A的分离特别负责为接合到薄膜上,特别是接合到聚酯基薄膜上提供足够数目的粘合基团。另一方面,必须防止相分离造成透明包装膜的可见浑浊。苯乙烯基橡胶,特别是SEBS材料、或SEB材料和SEBS材料的混合物、或丙烯酸-、甲基丙烯酸-、马来酸-或马来酸酐-接枝的SEBS橡胶材料的使用减少了一方面是聚酯和聚(甲基)丙烯酸酯和另一方面是乙烯-丁烯成分之间的光学性质差异。含苯乙烯的嵌段在此可以使这些聚合物在光学上和物理上与所用聚酯和聚(甲基)丙烯酸酯相容。含苯乙烯的嵌段化学键合到聚合物类型C的聚烯烃类结构上确保了相分离和聚合物类型A、B和C的光学相容性的结合。利用相同的功能原理,该粘结剂也可以实现在非极性膜,例如双轴拉伸聚丙烯膜(BOPP)上的粘合和相对于聚丙烯罐材料(PP)的密封。在此通过聚合物类型C的单独非极性聚合物成分提供所述粘合和密封性质。

[0097] 因此,令人惊奇地,本发明的体系最后还提供以下优点:可以在不添加粘附促进剂,特别是不添加基于聚氯乙烯(PVC)或基于聚酯的粘附促进剂的情况下实现密封,并且尽管如此,对PS容器和PET容器实现的阻隔性质和密封性质与用市场上已有的可热封体系实现的那些性质至少相当并且有时更好。同时,符合盖箔可容易从罐上剥离(“平滑剥离”)的要求。

[0098] 除所述涂料组合物外,本发明还提供借助本发明的涂料组合物密封两种材料的方法。

[0099] 这种相对于聚苯乙烯、聚酯和聚氯乙烯密封聚酯箔或PET-涂布箔的方法的特别特征在于,用本发明的涂料体系涂布该箔,干燥该涂层,并将该箔的涂布侧置于由聚苯乙烯、聚酯或PVC制成的要密封的材料上,并在120至220°C的温度下和在1至6巴的压力下密封0.1至1.5秒。

[0100] 干燥在此可以在减压下,优选在高于溶剂体系的组分的最高沸点的温度下进行。

[0101] 本发明的方法产生具有足够加工稳定性的分散体形式的可热封涂料组合物。该分散体稳定至少多天,通常多周至数月。

[0102] 这为本发明的涂料体系提供许多应用领域。特别重要的是如权利要求1中所要求保护的涂料体系的用途,其可以是相对于聚苯乙烯、聚酯和聚氯乙烯的热封聚酯箔或PET涂布箔。根据权利要求4和13的涂料体系用于聚酯箔以及铝箔和铝-和PET-涂布箔相对于聚苯乙烯、聚酯和聚氯乙烯的热封。根据权利要求2、11和15的涂料体系用于聚酯箔以及铝箔和铝-和PET-涂布箔相对于聚苯乙烯、聚酯和聚氯乙烯的热封。

## 具体实施方式

[0103] 实施例

[0104] 下面给出的实施例例示本发明,但不将本发明限制于在此公开的特征。

[0105] 材料:

- [0106] 所用箔材料:
- [0107] 纸/铝/聚酯-箔-复合箔(例如Flexpap,Constantia)
- [0108] PET箔,厚度36微米,两面都未处理,透明。这种箔本身的雾度值为9.2%。该箔可以例如由Mitsubishi Polyester Films获得。
- [0109] 得自Fernholz的复合铝/聚酯箔(A1PET)
- [0110] 所述BOPP箔购自Constantia并在外侧上电晕预处理。
- [0111] 所用罐材料:
- [0112] 得自Fernholz的可热成型聚苯乙烯箔
- [0113] 得自Fernholz的无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯(APET)
- [0114] 得自Fernholz的可热成型聚丙烯(PP)箔
- [0115] 在实验室中的可热封溶液的施加:
- [0116] 使用得自MTV Messtechnik的手动涂布机(刮刀系统)施加可热封溶液(湿层厚度24微米和20微米)。所得干层厚度在此为4微米至7微米和2至4微米。
- [0117] 在实验室中的涂布箔的干燥:
- [0118] 在短时间空气干燥(5至10分钟)后,将所述箔在对流烘箱中在120℃至200℃下干燥15秒。
- [0119] 热封和密封接缝强度的测定:
- [0120] 使用得自Brugger的热封设备(HSG/ET)进行密封工艺。
- [0121] 密封条件:
- [0122] 1.纸/metPET箔、铝箔、A1PET箔和PET36箔相对于PS罐材料和APET罐材料的密封
- [0123] 温度: 180℃
- [0124] 压力: 3巴
- [0125] 时间: 0.5sec
- [0126] 密封面积: 100mm×10mm
- [0127] 2.纸/metPET箔、铝箔、A1PET箔和PET36箔相对于PP罐材料的密封
- [0128] 温度: 200℃
- [0129] 压力: 6巴
- [0130] 时间: 1sec
- [0131] 3.BOPP箔相对于APET、PP和PS罐材料的密封
- [0132] 温度: 160℃
- [0133] 压力: 3巴
- [0134] 时间: 0.5sec
- [0135] 通过将样品切割成宽度15毫米的条并使用得自Instron,型号1195或得自Zwick,型号1454的拉伸试验机以100mm/min的速度对这些施加拉力,测定密封接缝强度。注意在剥离试验过程中已分离的箔部分与尚未受到应力的剩余部分之间的角度为90°。
- [0136] 在干燥烘箱(在105℃下1小时)中测定固含量(SC)。
- [0137] 用Brookfield LVDV-II+Pro粘度计在23℃下用心轴III以6rpm测定动态粘度。
- [0138] 根据ASTM D1003-13,用得自Byk-Gardner的Haze-Gard Plus设备对用5g/m<sup>2</sup>的样品材料涂布的36微米PET箔测定透明性。

[0139] 用于所述分散体的材料:

[0140] 组分A(聚酯):

[0141] 表1列出此处作为组分A的实例使用的共聚酯(类型A1和A2)的特性。此处的材料是半芳族的线性共聚酯,其含和不含衣康酸(基于多羧酸的总量计)。

[0142] 表1:所用聚酯的特性

| 聚酯   | 衣康酸含量  | T <sub>g</sub> | M <sub>w</sub> |
|------|--------|----------------|----------------|
| 类型A1 | 3.0摩尔% | 33℃            | 15 800         |
| 类型A2 | 0摩尔%   | 30℃            | 40 900         |

[0144] 例如,可以使用DYNACOLL EP 415.02 (Evonik) 作为类型A1的聚酯。

[0145] 例如,可以使用DYNAPOL L 323 (Evonik) 作为类型A2的聚酯。

[0146] 组分B(用于制备聚(甲基)丙烯酸酯的单体):

[0147] 甲基丙烯酸甲酯(MMA), >99%, 未稳定化, 得自Evonik Industries AG

[0148] 甲基丙烯酸正丁酯(nBMA), >99%, 未稳定化, 得自Evonik Industries AG

[0149] 甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA), 得自Evonik Industries AG

[0150] 氢化的羟丙基封端聚丁二烯的甲基丙烯酸酯, 具有4500g/mol至5000g/mol的摩尔质量(得自Sartomer); 用10至15ppm的对叔丁基邻苯二酚稳定化的苯乙烯, 得自Brenntag。

[0151] 组分C(橡胶):

[0152] 所用苯乙烯-橡胶材料

[0153] 表2:所用橡胶类型的性质的综述

| 橡胶  | 苯乙烯含量[重量%] | 结构*            | MFI[g/10min]     |
|-----|------------|----------------|------------------|
| 类型1 | 30         | SBS[1, B]      | 10 <sup>2)</sup> |
| 类型2 | 30-32      | SEBS[1, B]     | 10 <sup>2)</sup> |
| 类型3 | 30%        | MA-g-SEBS      | 22 <sup>1)</sup> |
| 类型4 | 13         | SEB/SEBS=30/70 | 22 <sup>1)</sup> |

[0155] \*1:线性, B:嵌段结构; 1) 230℃, 5kg, 2) 200℃, 5kg

[0156] MFI:熔体流动指数; 在此应该指出, 当在200℃下测量时, 类型3和4的MFI也在1至40g/10min之间。

[0157] 可用的类型1的橡胶材料的一个实例是得自Chimei Corp的Kibiton PB 5903。

[0158] 类型2的橡胶材料可例如获自Kraton(G 1650和G 1652)、获自Versalis (Europrene SOL TH 2311和Europrene SOL TH 2312) 或获自DYNASOL (Calprene H 6120和Calprene H 6170)。

[0159] 所用类型3的橡胶材料是具有1.4至2.0重量%马来酸含量的马来酸酐接枝的SEBS橡胶, 例如得自Kraton (FG 1901 G)。

[0160] 所用类型4的橡胶材料可以是SEB-二嵌段和SEBS-三嵌段共聚物的混合物, 例如得自Kraton (G 1657 M)。

[0161] 本发明的实施例1

[0162] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中, 在115℃下使用58.3克乙酸丁酯和57.5克大分子醇(macroalcohol) 甲基丙烯酸酯作为初始进料, 并用溶解在10.0克乙酸丁酯中的1.15克过氧2-乙基己酸叔丁酯(Peroxan P0) 引发。在5分钟后,

将23.0克苯乙烯、8.6克MMA和15.0克乙酸丁酯的溶液经60分钟的时间滴加到这种溶液中。在3小时后,将287.5克由35.4克聚酯类型A1、92.0克聚酯类型A2和175.1克乙酸丙酯构成的聚酯溶液添加到所得反应混合物中。一旦内部温度已重设至115℃,将25.9克MMA和0.63克Peroxan P0在20.0克乙酸丁酯中的溶液经60分钟的时间计量添加到该体系中。在计量添加结束后30分钟和90分钟,在5.0克乙酸丁酯中的0.23克Peroxan P0在每种情况下用于后引发。在最终后引发后240分钟,将反应混合物冷却(<30℃)并经尼龙织物(网孔宽度125微米)过滤。

#### [0163] 实施例2

[0164] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中,在98℃下将58.7克类型3的SEBS橡胶经2小时的时间溶解在65.6克聚酯类型A2、22.1克聚酯类型A1和288.2克乙酸丙酯的溶液中。然后将溶解在8.3克乙酸丙酯中的0.44克Peroxan P0添加到该溶液中,并在另外5分钟后在98℃下开始计量加入44.0克MMA、44.0克nBMA和1.32克Peroxan P0在14.6克乙酸丙酯中的溶液并继续90分钟的时间。通过在30分钟、90分钟和150分钟后在98℃下在每种情况下向该反应混合物中加入在每种情况下溶解在8.3克乙酸丙酯中的0.176克Peroxan P0完成该聚合。在另外180分钟后,将该混合物冷却并经尼龙筛(网孔宽度125微米)过滤。

#### [0165] 实施例3

[0166] 该制备过程使用本发明的实施例2中所用的程序和原材料量。溶解51.8克类型4的橡胶代替类型3的橡胶,并将用于溶解聚酯和橡胶的溶剂量调节至281.0克。

#### [0167] 实施例4

[0168] 该制备过程使用本发明的实施例2中所用的程序和原材料量。使用58.7克类型2代替类型3的橡胶。

#### [0169] 实施例5

[0170] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中,在98℃下将92.25克类型2的SEBS橡胶经2小时的时间溶解在120.0克聚酯类型A2、18.4克聚酯类型A1和464.8克乙酸丙酯的溶液中。然后将溶解在13.0克乙酸丙酯中的0.692克Peroxan P0添加到该溶液中,并在另外5分钟后在98℃下开始计量加入69.1克MMA、69.1克nBMA和2.076克Peroxan P0在23.0克乙酸丙酯中的溶液并继续90分钟的时间。通过在30分钟、90分钟和150分钟后在98℃下在每种情况下向该反应混合物中加入在每种情况下溶解在13克乙酸丙酯中的0.277克Peroxan P0完成该聚合。在另外180分钟后,将该混合物冷却并经尼龙筛(网孔宽度125微米)过滤。

#### [0171] 实施例6

[0172] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中,在98℃下将102.5克类型2的SEBS橡胶经2小时的时间溶解在121.0克聚酯类型A2、32.8克聚酯类型A1和511.0克乙酸丙酯的溶液中。然后将溶解在13.0克乙酸丙酯中的0.769克Peroxan P0添加到该溶液中,并在另外5分钟后在98℃下开始计量加入84.0克MMA、69.7克nBMA和2.306克Peroxan P0在23.0克乙酸丙酯中的溶液并继续90分钟的时间。通过在30分钟、90分钟和150分钟后在98℃下在每种情况下向该反应混合物中加入在每种情况下溶解在13克乙酸丙酯中的0.308克Peroxan P0完成该聚合。在另外180分钟后,将该混合物冷却并经尼龙筛(网孔

宽度125微米)过滤。

[0173] 实施例7

[0174] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中,在98℃下将112.8克类型2的SEBS橡胶经2小时的时间溶解在110.7克聚酯类型A2、36.9克聚酯类型A1和393.9克乙酸丙酯的溶液中。然后将溶解在13.0克乙酸丙酯中的0.748克Peroxan P0添加到该溶液中,并在另外5分钟后在98℃下开始计量加入74.8克MMA、74.8克nBMA和2.245克Peroxan P0在23.0克乙酸丙酯中的溶液并继续90分钟的时间。通过在30分钟、90分钟和150分钟后在98℃下在每种情况下向该反应混合物中加入在每种情况下溶解在13克乙酸丙酯中的0.299克Peroxan P0完成该聚合。在另外180分钟后,将该混合物冷却,用117.2克乙酸乙酯稀释并经尼龙筛(网孔宽度125微米)过滤。

[0175] 实施例8

[0176] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中,在98℃下将112.8克类型2的SEBS橡胶经2小时的时间溶解在115.2克聚酯类型A2、32.8克聚酯类型A1和511.0克乙酸丙酯的溶液中。然后将溶解在13.0克乙酸丙酯中的0.746克Peroxan P0添加到该溶液中,并在另外5分钟后在98℃下开始计量加入54.1克MMA、74.6克nBMA、20.5克IBOMA和2.239克Peroxan P0在23.0克乙酸丙酯中的溶液并继续90分钟的时间。通过在30分钟、90分钟和150分钟后在98℃下在每种情况下向该反应混合物中加入在每种情况下溶解在13克乙酸丙酯中的0.298克Peroxan P0完成该聚合。在另外180分钟后,将该混合物冷却并经尼龙筛(网孔宽度125微米)过滤。

[0177] 对比例CE1(用EPDM代替聚合物类型C)

[0178] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中使用65.0克Dutral C0 043、26.0克类型A1的聚酯和104.0克类型A2的聚酯以及120.0克合适的乳化剂作为335克乙酸丙酯以及60.0克环己烷(CH)中的初始进料,并在95℃下搅拌该混合物直至所有材料已溶解。然后将2.60克过氧2-乙基己酸叔丁酯与64.9克甲基丙烯酸甲酯和64.9克甲基丙烯酸丁酯的混合物掺混,并借助计量泵在95℃下将所得混合物经1.5小时的时间计量添加到该体系中。一旦添加完成,分两次(间隔1小时)各加入另外0.26克过氧2-乙基己酸叔丁酯,并将该混合物搅拌另外2小时。将反应混合物冷却,然后经尼龙过滤器(网孔宽度125微米)过滤。

[0179] Dutral C0 043是EPDM。

[0180] 对比例CE2(用SBS代替聚合物类型C)

[0181] 该制备过程使用本发明的实施例2中所用的程序和原材料量。使用58.7克类型1的橡胶(SBS橡胶)代替类型3的橡胶。

[0182] 对比例CE3(无聚合物类型B)

[0183] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中,在98℃下将113.4克聚酯类型A2和20.0克聚酯类型A1溶解在300.0克乙酸丙酯中。然后加入66.6克类型2的SEBS橡胶并且该混合物继续溶解另外2小时。该反应混合物在冷却后无法经尼龙过滤器(网孔宽度125微米)过滤。

[0184] 对比例CE4(无聚合物类型A)

[0185] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中在98℃下经2

小时的时间溶解136.5克类型2的SEBS橡胶。将溶解在13.0克乙酸丙酯中的1.367克Peroxan P0添加到这一溶液中,并在5分钟后开始计量加入溶解在23.0克乙酸丙酯中的136.5克MMA、136.9克nBMA和4.012克Peroxan P0并继续90分钟的时间。通过在30分钟、90分钟和150分钟后在98℃下在每种情况下向该反应混合物中加入在每种情况下溶解在13克乙酸丙酯中的0.547克Peroxan P0完成该聚合。在另外180分钟后,将该混合物冷却,用267.5克乙酸丙酯进一步稀释以调节粘度,然后经尼龙筛(网孔宽度125微米)过滤。

[0186] 对比例CE5 (无聚合物类型B)

[0187] 在附设恒温器、回流冷凝器、叶片搅拌器和内部温度计的夹套容器中,使用66.6克类型2的SEBS橡胶作为300.0克乙酸丙酯中的初始进料并向其中缓慢加入133.4克聚酯类型A2。将该混合物加热至98℃,然后均化240分钟的时间。该反应混合物在冷却后无法经尼龙过滤器(网孔宽度125微米)过滤。

[0188] 实验结果

[0189] 表3:实施例的材料的性质:

[0190]

| 实施例           | 固含量<br>[%] | 动态粘度<br>[mPas] | 外观             | 注释   |
|---------------|------------|----------------|----------------|------|
| 本发明的<br>实施例 1 | 43.9       | 1400           | 白色, 浑浊         | -    |
| 本发明的<br>实施例 2 | 39.9       | 4100           | 微带黄色, 乳白       | -    |
| 本发明的<br>实施例 3 | 37.5       | 3500           | 乳白             | -    |
| 本发明的<br>实施例 4 | 40.4       | 15 000         | 微带黄色, 乳白       | -    |
| 本发明的<br>实施例 5 | 40.5       | 19 000         | 乳白             | -    |
| 本发明的<br>实施例 6 | 39.1       | 25 000         | 乳白             | -    |
| 本发明的<br>实施例 7 | 40         | 5900           | 微带黄色, 乳白       | -    |
| 本发明的<br>实施例 8 | 40         | 18 000         | 乳白             | -    |
| CE1           | 47.5       | 2900           | 乳白             | -    |
| CE2           | 42.5       | 3800           | 微带黄色, 乳白       | -    |
| CE3           | 39.8       | 1000           | 含有附聚物, 浑浊, 相分离 | 不可过滤 |
| CE4           | 32.9       | 60             | 浑浊, 相分离        | -    |
| CE5           | 39.7       | 1500           | 含有附聚物, 浑浊, 相分离 | 不可过滤 |

[0191] 制成的所有本发明的实施例具有的固含量-粘度比一方面确保对使用者而言的可加工性,另一方面满足固含量最大化的要求。相反,经常不可能进行对比例的进一步加工。

[0192] 热封性质

[0193] 表4:相对于PS罐材料密封的本发明实施例的热封接缝强度值

[0194]

| 箔            | 实施例          | 本发明的实施例 1 | 本发明的实施例 2 | 本发明的实施例 3 | 本发明的实施例 4 |
|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 纸/<br>metPET | HSS [N/15mm] | 2.9       | 8.1       | 8.9       | 7.8       |
|              | 密封外观         | 均匀        | 略不平整      | 相对均匀      | 不平整       |
| 铝箔           | HSS [N/15mm] | 2.3       | 6.8       | 9.7       | 11.4      |
|              | 密封外观         | 均匀        | 相对均匀      | 相对均匀      | 略不平整      |
| A1PET        | HSS [N/15mm] | 3.2       | 7         | 8.1       | 9.4       |
|              | 密封外观         | 均匀        | 相对均匀      | 不平整       | 不平整       |
| PET36*       | HSS [N/15mm] | 2.7       | 6.5       | 6.3       | 5.8       |
|              | 密封外观         | 均匀        | 不平整       | 不平整       | 不平整       |
|              | 透明性<br>[%雾度] | 15.4      | 17        | 11.3      | 16.7      |

[0195]

| 箔            | 实施例          | 本发明的实施例 5 | 本发明的实施例 6 | 本发明的实施例 7 | 本发明的实施例 8 |
|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 纸/<br>metPET | HSS [N/15mm] | 8.2       | 7.7       | 8.1       | 8.3       |
|              | 密封外观         | 不平整       | 不平整       | 不平整       | 相对均匀      |
| 铝箔           | HSS [N/15mm] | 9.3       | 11.6      | 10.4      | 9.8       |
|              | 密封外观         | 略不平整      | 相对均匀      | 相对均匀      | 均匀        |
| A1PET        | HSS [N/15mm] | 8.5       | 9.2       | 8.9       | 8.4       |
|              | 密封外观         | 略不平整      | 不平整       | 不平整       | 相对均匀      |
| PET36*       | HSS [N/15mm] | 6.2       | 6         | 7.3       | 6.4       |
|              | 密封外观         | 不平整       | 不平整       | 不平整       | 不平整       |
|              | 透明性<br>[%雾度] | 7.7       | 17.9      | 17.6      | 12.8      |

[0196] \*PET36膜用TESA膜稳定化以测定密封接缝强度

[0197] 相对均匀=rel.uniform

[0198] 表5:相对于PS罐材料密封的对比例的热封接缝强度值

[0199]

| 箔            | 实施例          | CE1 | CE2   | CE3  | CE4    | CE5  |
|--------------|--------------|-----|-------|------|--------|------|
| 纸/<br>metPET | HSS [N/15mm] | 6.6 | 1.5   | 3    | <1, d1 | 2.3  |
|              | 密封外观         | 均匀  | 略不平整  | 不平整  | 略不平整   | 不平整  |
| 铝箔           | HSS [N/15mm] | 7.1 | 4.7   | 4.4  | 2      | 5.4  |
|              | 密封外观         | 均匀  | 相对均匀  | 相对均匀 | 均匀     | 略不平整 |
| A1PET        | HSS [N/15mm] | 7.2 | 2.1   | 4.5  | <1, d1 | 4.3  |
|              | 密封外观         | 均匀  | 相对均匀  | 相对均匀 | 相对均匀   | 略不平整 |
| PET36*       | HSS [N/15mm] | 5.5 | <1    | 2.6  | <1     | 1.4  |
|              | 密封外观         | 均匀  | n. d. | 不平整  | n. d.  | 不平整  |
|              | 透明性<br>[%雾度] | 26  | 11.5  | 13.2 | 9.5    | 12.6 |

[0200] \*PET36膜用TESA膜稳定化以测定密封接缝强度

[0201] 相对均匀=rel.uniform

[0202] d1=可密封层与膜材料层离

[0203] 表6: 本发明实施例相对于APET罐的热封接缝强度值

[0204]

| 箔            | 实施例          | 本发明的<br>实施例 1 | 本发明的实<br>施例 2 | 本发明的实<br>施例 3 | 本发明的<br>实施例 4 |
|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 纸/<br>metPET | HSS [N/15mm] | 2.7           | 7.5           | 8.6           | 6.2           |
|              | 密封外观         | 均匀            | 略不平整          | 略不平整          | 不平整           |
| 铝箔           | HSS [N/15mm] | 2.5           | 6.1           | 8.5           | 10.2          |
|              | 密封外观         | 均匀            | 相对均匀          | 相对均匀          | 略不平整          |
| A1PET        | HSS [N/15mm] | 3.4           | 8.1           | 8.2           | 6.9           |
|              | 密封外观         | 均匀            | 相对均匀          | 相对均匀          | 不平整           |
| PET36*       | HSS [N/15mm] | 2.8           | 5.7           | 6.0           | 5.0           |
|              | 密封外观         | 均匀            | 不平整           | 不平整           | 不平整           |
|              | 透明性<br>[%雾度] | 15.4          | 17            | 11.3          | 16.7          |

[0205]

| 箔            | 实施例             | 本发明的实施例 5 | 本发明的实施例 6 | 本发明的实施例 7 | 本发明的实施例 8 |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 纸/<br>metPET | HSS<br>[N/15mm] | 6.9       | 7.6       | 7.8       | 6.8       |
|              | 密封外观            | 不平整       | 略不平整      | 不平整       | 不平整       |
| 铝箔           | HSS<br>[N/15mm] | 9.7       | 10.7      | 11.3      | 9.6       |
|              | 密封外观            | 略不平整      | 相对均匀      | 相对均匀      | 相对均匀      |
| A1PET        | HSS<br>[N/15mm] | 7.9       | 8.1       | 9.4       | 7.6       |
|              | 密封外观            | 略不平整      | 相对均匀      | 不平整       | 略不平整      |
| PET36*       | HSS<br>[N/15mm] | 4.6       | 5.8       | 6.3       | 5.4       |
|              | 密封外观            | 不平整       | 不平整       | 不平整       | 不平整       |
|              | 透明性<br>[%雾度]    | 7.7       | 17.9      | 17.6      | 12.8      |

[0206] \*PET36膜用TESA膜稳定化以测定密封接缝强度

[0207] 相对均匀=rel.uniform

[0208] 表7: 对比例相对于APET罐的热封接缝强度值

[0209]

| 箔            | 实施例             | CE1 | CE2   | CE3     | CE4    | CE5     |
|--------------|-----------------|-----|-------|---------|--------|---------|
| 纸/<br>metPET | HSS<br>[N/15mm] | 7.0 | 1.0   | 4.6     | <1, d1 | 6.5, d1 |
|              | 密封外观            | 均匀  | 略不平整  | 不平整     | 略不平整   | 不平整     |
| 铝箔           | HSS<br>[N/15mm] | 8.1 | 3.3   | 4.2     | 3.1    | 5.6     |
|              | 密封外观            | 均匀  | 相对均匀  | 不平整     | 略不平整   | 略不平整    |
| A1PET        | HSS<br>[N/15mm] | 7.8 | 1.9   | 7, d1   | <1, d1 | 7.2, d1 |
|              | 密封外观            | 均匀  | 相对均匀  | 略不平整    | 相对均匀   | 略不平整    |
| PET36*       | HSS<br>[N/15mm] | 5.1 | <1    | 4.3, d1 | <1     | 2.5, d1 |
|              | 密封外观            | 均匀  | n. d. | 略不平整    | n. d.  | 不平整     |
|              | 透明性<br>[%雾度]    | 26  | 11.5  | 13.2    | 9.5    | 12.6    |

[0210] \*PET36膜用TESA膜稳定化以测定密封接缝强度

[0211] 相对均匀=rel.uniform

[0212] d1=可密封层与膜材料层离

[0213] 表8: 相对于PP罐密封的本发明的实施例2的热封性质

[0214]

| 箔            | PET36 | 铝箔  | A1PET |
|--------------|-------|-----|-------|
| HSS [N/15mm] | 4.3   | 6.1 | 4.2   |
| 密封外观         | 相对均匀  | 均匀  | 均匀    |

[0215] 表9:本发明的实施例2在电晕处理的BOPP箔上的热封性质

[0216]

|              |     |      |      |
|--------------|-----|------|------|
| 罐            | PS  | PP   | APET |
| HSS [N/15mm] | 5.9 | <1   | 3.5  |
| 密封外观         | 均匀  | n.d. | 均匀   |