



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101772410 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 11

(21) 申请号 200880102168. 6

(22) 申请日 2008. 08. 22

(30) 优先权数据

0716580. 6 2007. 08. 24 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2008/002862 2008. 08. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02009/027648 EN 2009. 03. 05

(73) 专利权人 太阳化学有限公司

地址 英国肯特郡

(72) 发明人 德里克·罗纳德·伊尔斯利

阿萨德·阿斯拉姆·坎

迈克尔·威廉·莱昂纳德

格雷厄姆·特雷弗·斯特里特

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王海川 穆德骏

(51) Int. Cl.

B32B 7/10 (2006. 01)

B32B 7/12 (2006. 01)

C08J 5/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-136645 A, 2003. 05. 14, 说明书第 7-11、28-29 段.

CN 1749117 A, 2006. 03. 22, 权利要求 1.

审查员 曾彩霞

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

具备改进的粘合强度的阻气涂料

(57) 摘要

为了保持其中利用粘合剂将包含粘土分散体及 PVA 和 / 或 EVA 的聚合物溶液或分散体的阻气涂料布置在两片柔性塑料膜之间的复合物的充足的粘合强度, 必须将所述粘土分散体和所述聚合物溶液或分散体保持分离, 直到将它们加以应用之前不久。

1. 一种阻气材料的制备方法,所述方法包括将PVA和/或EVOH的溶液或分散体与粘土的水性分散体混合,然后在完成混合的24小时内,实施以下步骤:

a. 用所得的混合物涂布第一柔性聚合物膜;

b. 将粘合剂涂层施用至所述第一柔性聚合物膜的一个或两个涂布面,或者施用至第二柔性聚合物膜;和

c. 将第一柔性聚合物膜和第二柔性聚合物膜粘贴在一起,在所述粘合剂完全固化之后,两片柔性聚合物膜之间的粘合强度为至少1.0N/15mm。

2. 权利要求1所述的方法,其中,两片柔性聚合物膜之间的粘合强度大于1.5N/15mm。

3. 权利要求1所述的方法,其中,在分散过程中,所述粘土的部分或者全部被插层或者片状剥落。

4. 权利要求1所述的方法,其中,所述粘土的长径比为20~10000。

5. 权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述PVA和/或EVOH聚合物的量为包含PVA和/或EVOH聚合物和粘土的总固体量的40~95%。

6. 权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述PVA和/或EVOH聚合物的量为包含PVA和/或EVOH聚合物和粘土的总固体量的50~90%。

7. 权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,所述通过用所得的混合物涂布第一柔性聚合物膜而获得的粘合剂涂层的厚度为50nm~3000nm。

8. 权利要求7所述的方法,其中,所述通过用所得的混合物涂布第一柔性聚合物膜而获得的粘合剂涂层的厚度为200~2000nm。

9. 权利要求1至4中任一项所述的方法,其中,步骤a、b和c在完成混合的12小时内实施。

10. 权利要求9所述的方法,其中,步骤a、b和c在完成混合的6小时内实施。

11. 权利要求10所述的方法,其中,步骤a、b和c在完成混合的2小时内实施。

12. 一种用于食品、药品或者其它对氧气敏感的材料包装材料,其中,所述包装材料含有根据权利要求1至4中任一项制备的阻气材料。

13. 权利要求1所述的方法,其中使用两组份组合物,所述两组份组合物的一组份为权利要求1中所述的PVA和/或EVOH的溶液或分散体,且所述两组份组合物的另一组份为权利要求1中所述的粘土的水性分散体。

具备改进的粘合强度的阻气涂料

[0001] 本发明涉及阻气涂料,特别是具有阻塞氧气通道的能力的阻气涂料,所述阻气涂料可以用来涂布需要避免或限制暴露于氧气的多种材料,特别是用于食品和药品的包装,并赋予它们以阻气性。

[0002] 长期以来,已将合成塑料材料用于需要保护不受搬运和水分影响的食物和其它材料的包装。然而,近年来,另外已意识到许多食物和其它敏感材料受益于被保护不受大气中的氧气影响。很各种多层层压结构已经开发出来,以提供阻隔性能和其它适合于包装目的的特性。这些层压材料可以是塑料、金属或者纤维素基材的任何组合,并且可以包含一个或多个涂层或粘合剂层。含有在其上淀积有金属或者无机化合物如硅氧化物的聚合物膜的层压材料,已经发现具备良好的全面阻隔性能,并且被广泛应用。然而,它们在高温下一概可能会失去其防止氧气进入的能力,比如当为了杀菌或烹饪而蒸馏包装的材料时。此外,这些种类的层压材料的无机层非常脆,当层压材料弯曲时,无机层可能会破裂或断裂,从而导致失去阻气性。

[0003] 如例如美国专利 6599622、欧洲专利 0590263、日本专利 01313536A2、日本专利 2007-136984、欧洲专利 0479031 或美国专利 4818782 所述,近年来,已经使用了含有分散的粘土,特别是纳米粒子,以及亲水聚合物如聚乙烯醇 (PVA) 或乙烯-乙烯醇共聚物 (EVOH) 的阻气涂料。如果如在该现有技术中描述将这些阻气涂料用作表面涂层,那么没有问题。然而,我们发现,对于多种用途而言,希望涂层具有覆盖物以及基材,并且如果阻气涂层以这种方式夹在层压材料的两片膜之间,那么膜和涂层之间的粘合强度便成为问题。

[0004] 我们惊奇地发现,如果将用于阻气涂料的粘土与聚合物的混合物制备出来并静置一段时间,这段时间可以低至 24 小时,并且如果然后将该混合物用于夹在两片以上膜之间,从而构成经粘贴而成的层压材料的一部分,那么与其中新近制备阻气涂料混合物的相同组件相比,粘合强度将会令人惊恐地恶化。对于这种情况没有显而易见的解释,我们对此也无法解释,但这是具有重大商业结果的重大发现。

[0005] 这种类型涂料组合物通常由制造商在适当的液体溶剂或分散剂中制备,并原样出售给使用者,使用者然后根据需要涂布适当的包装材料。显然,在事情的正常发展中,这种预制的涂料组合物在使用之前将被保存大大超过 24 小时。因此,对于其中一点粘合强度很重要的任何应用,所得的涂料材料将是无用的。

[0006] 因而,根据本发明,我们发现,为了保持其中利用粘合剂将阻气涂料布置在两片柔性塑料膜之间的复合物的充足的粘合强度,必须将所述粘土分散体和所述聚合物溶液或分散体保持分离,直到将它们加以应用之前不久。

[0007] 因而,一方面,本发明在于阻气膜的制备方法,所述方法包括将 PVA 和 / 或 EVOH 的溶液或分散体与粘土的水性分散体混合,然后在完成混合的 24 小时内,实施以下步骤:

[0008] 1. 用所得的混合物涂布第一柔性聚合物膜;

[0009] 2. 将粘合剂涂层施用至所述第一膜的一个或两个涂布面,或者施用至第二柔性聚合物膜;和

[0010] 3. 将第一膜和第二膜粘贴在一起,在实现粘合剂的完全固化后,两片膜之间的粘

合强度为至少 1.0N/15mm, 优选为至少 1.5N/15mm。

[0011] 优选以两组份组合物 (two pack composition) 的形式向客户供应所述材料, 一组份包含 PVA 和 / 或 EVOH 的溶液或分散体, 另一组份包含粘土的水性分散体。

[0012] 粘合剂完全固化所需要的时间将会随着粘合剂的本性而变化, 并且将是本领域技术人员公知的。例如, 就常规的异氰酸酯基粘合剂而言, 在室温下完全固化可能需要长达 10 天, 就脂族异氰酸酯双组分型而言, 在 50°C 下完全固化可能需要长达 10 天。

[0013] 如果所述粘合剂只施用至第二膜, 那么步骤 1 和步骤 2 可以任何顺序实施。在任何情况下, 步骤 3 都在步骤 1 和步骤 2 之后实施。

[0014] 对于本发明中使用的 PVA 或 EVOH 的本性没有特殊限制, 只要它们能在水介质中形成溶液或分散体。这类聚合物具有高比例的可与金属硅酸盐中的盐基形成氢键的自由羟基, 因而充当硅酸盐的分散剂。这类聚合物的例子在美国专利 6599622 或欧洲专利 00590263B1 中有所描述, 其公开内容通过引用纳入本文中。

[0015] 所使用的粘土优选是纳米粒子。此外, 优选将部分粘土材料在分散过程中被插层或者片状剥落。对本发明中所使用的粘土的类型没有限制, 只要它可在水介质中充分分散, 并且在分散过程中可以被插层或者片状剥落。在片状剥落形式中, 粘土的长径比 (即单个粘土“片”的长度与厚度之比) 对得到的阻氧层的等级有影响。长径比越大, 通过干涂层和层压材料的氧气扩散速率将降低得越多。优选使用长径比为 20 ~ 10000 的粘土矿物。特别优选的是长径比大于 100 的粘土矿物。适当的粘土的例子包括高岭石、蒙脱石、凹凸棒石 (atapulgitite)、伊利石、膨润土、埃洛石、高岭土、云母、硅藻土和漂白土、煅烧的硅酸铝、水合硅酸铝、硅酸铝镁、硅酸钠和硅酸镁。适当材料的商业例子为 Cloisite Na⁺ (得自南方粘土公司 (Southern Clay))、Bentone ND (海名斯公司 (Elementis))。其中, 优选粘土, 特别是蒙脱石粘土, 最优选纳米粒子粘土。

[0016] 涂料组合物以粘土和聚合物在适当溶剂中的溶液或分散体的形式施用。溶剂优选为水性, 更优选为任选含有少量的混溶性助溶剂如醇 (例如乙醇、正丙醇或异丙醇) 或酮 (如丙酮) 的水。如果存在助溶剂, 那么该助溶剂可以达到全部组合物的 75% (w/w)。然而, 优选助溶剂的含量低于全部组合物的 50%, 更优选低于全部组合物的 50%。优选的助溶剂是醇, 优选是正丙醇、乙醇或异丙醇。

[0017] 根据需要, 除了 PVA 和 / 或 EVOH 以外, 涂料组合物中也可以包含其它聚合物或树脂, 条件是这些共存树脂 (co-resins) 本身在最终组合物中是相容的。这类聚合物和树脂的例子包括丙烯酸树脂溶液 (solution acrylics)、丙烯酸树脂乳液、聚酯、醇酸树脂、磺基聚酯、聚氨酯、乙酸乙烯酯乳液、聚 (乙烯基缩丁醛)、聚 (乙烯基吡咯烷酮)、聚 (乙撑亚胺)、聚酰胺、多糖、蛋白质、环氧树脂等。这些组合物中也可以包含溶胶凝胶前体, 例如原硅酸四乙酯的水解产物。

[0018] 涂料组合物中的总固体含量优选为 0.5 ~ 15%, 更优选为相对低的 2 ~ 8% (w/w), 以延迟或防止由弱静电荷固定就位的结构累积所导致的涂料胶凝的过早开始。

[0019] 涂料应当按照双组份的形式提供给客户, 第一部分包含分散的粘土, 另一部分包含 PVA 和 / 或 EVOH 的水溶液以及任选的其它可溶的和分散的树脂。

[0020] 涂料组合物中聚合物的量 (PVA、EVOH 及任选的聚合物和树脂的总量) 优选为包括聚合物和粘土的总固体量的 40 ~ 95%, 更优选为 50 ~ 90%。换言之, 粘土与聚合物之比

优选为 1.5 : 1 ~ 1 : 19, 更优选为 1 : 1 到 1 : 9。溶液中粘土和聚合物的浓度取决于它们的溶解度 / 分散性, 以及涂层施用的方式 (凹版印刷、胶印、幕涂、辊涂、浸涂、喷涂等), 所使用的溶剂量优选为得到足够的流动性来充分涂布基材所需的最小量。一般而言, 粘土将以 1.0 ~ 15 重量% 在水或水 + 助溶剂的溶液 / 分散体的形式 (在其添加至含 PVOH/EVOH 的成分之前) 使用, 并且这将支配剩余成分的含量。

[0021] 包含粘土、聚合物溶液或分散体和溶剂的本发明的涂料组合物因此可以以任何常规手段施用至基材。随后可以除去溶剂, 例如通过加热, 从而留下包含通过聚合物分散在基材上的粘土的膜。然后将所得的阻气膜粘贴至更加柔性的塑料片上。

[0022] 本发明的涂层厚度将部分取决于粘土形成连续、内聚的涂层的能力。然而, 一般来说, 我们优选涂层厚度为 50nm ~ 3000nm, 更优选为 200nm ~ 2000nm。

[0023] 所述涂料可以任何湿膜重量施用, 但最终最大的湿膜重量将取决于在常规压力机上以实际压制速度施用这些涂料的需要。因此, 15gsm (湿) 左右所施用的膜重量的适当实际上限是恰当的。假如这些涂料中的固体含量为 4 ~ 9%, 那么所施用的适当最大干膜重量为 1.5gsm (干) 左右。由于 PVOH (大约 1.3) 和粘土 (对于蒙脱石而言, 为约 2.5) 的不同密度, 膜重量可以是比膜厚度更有用的量度。

[0024] 对柔性基材的本性没有特殊限制, 尽管其优选为塑料膜, 但是任何适合于目的用途的材料也都可以使用。然而, 如果使用本发明的涂膜包装的物质是食品或者药品, 那么通常优选塑料膜或其它基材为食品等级。适当的材料的例子包括: 聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯; 聚酯聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯; 聚酰胺如尼龙 6 或尼龙 66; 和其它聚合物如聚氯乙烯、聚酰亚胺、丙烯酸聚合物、聚苯乙烯、纤维素或聚偏二氯乙烯。也可以使用任何相容的两种以上用于制造这些聚合物的单体的共聚物。此外, 本发明的组合物可以包含在包括纸基材 (如通常在食品包装中用到的聚酯和聚烯烃涂布的纸板) 的经粘贴形成的层压材料中。我们特别优选聚酯。

[0025] 基材优选直接在使用本发明的组合物对其进行涂布之前通过电晕放电进行处理。该方法是本领域中公知的并例如在如下文献中有所描述, "Plastics Finishing and Decoration", edited by Donatas Satas, published by Van Nostrand Reinhold Company in 1986, at pages 80 ~ 86。在后面的例子中, 由于电晕放电, 我们获得大于 50 达因 / cm 的表面能量。

[0026] 两片柔性聚合物膜可以彼此相同, 或者它们也可以彼此不同。

[0027] 对使用的粘合剂的本性没有特别限制, 在本发明中, 任何常用于将两片以上塑料膜粘贴起来的粘合剂都可以使用。适当的粘合剂的例子包括基于溶剂的 (聚氨酯) 类型如得自汉高公司 (Henkel) (Liofol UR3969/UR6055、Liofol UR3640/UR6800、Liofol UR3894/UR6055)、罗门哈斯公司 (Rohm&Haas) (Adcote 811/9L10) 和米兰有机化工公司 (Coim) (CA2525/2526) 的粘合剂, 还可以使用无溶剂的聚氨酯粘合剂如得自汉高公司的 Liofol 7780/UR6082、UR7750/UR6071 和得自罗门哈斯公司的 Mor-Free ELM-415A/Mor-Free CR140。除了聚氨酯粘合剂之外, 基于环氧的类型如 Lamal 408-40A/C5083 也可以使用。水生粘合剂如 Aqualam 300A/300D、得自罗门哈斯公司 (Rohm&Haas) 的环氧类型也可以使用。

[0028] 粘合剂可以直接施用至一片膜, 然后将其粘贴至另一片膜上的阻气涂层; 或者可以将粘合剂施用至一片膜上的阻气涂层, 然后再粘贴至另一片膜。在任何情况下, 各层的顺

序应为：塑料膜；阻气涂层；粘合剂；和另一片塑料膜。如果需要的话，其它材料层可以置于这些层中的任意两层之间，或者放置在中间有阻气涂层的 2 片柔性塑料基材的任意一面。

[0029] 根据本发明，关键是上述的各项操作在将 PVA 和 / 或 EVOH 与粘土分散体混合之后尽快实施。理想情况下，这些步骤在阻气成分混合后立即实施。然而，在最坏的情况下，这些操作应当在 24 小时内，优选在 12 小时内，更优选在 6 小时内，最优选在 2 小时内实施。

[0030] 本发明还又提供了带包装的食品、药品或者其它对氧气敏感的材料，其中所述包装包含本发明的阻气材料。

[0031] 本发明将通过以下非限制性例子进一步阐述。

[0032] 例 1 ~ 23

[0033] 在 Mocon Oxtran 2/21 透气性试验仪上，在 23℃ 和 50% 相对湿度下，测定涂布的样品的氧气透过速度。在所有情况下使用的基材为厚度为 12 μm 真空沉积有铝涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜，后面称为 ‘Al-PET’。用 2 号 K 棒施用涂料，并在温暖的空气流中干燥（实验室印刷物用吹风机干燥）。

[0034] 通过向 ‘Al-PET’ 的敷金属面施用涂料来制备层压材料，在干燥的涂层顶部上方施用粘合剂，然后将其层压至厚度为 30 μm 的聚（乙烯）的处理面。随后，用粘合剂涂布敷金属聚酯基材的背面，并将其层压至厚度为 38 μm 的聚（乙烯）的处理面，从而形成最终的 3 层层压材料结构。使用的粘合剂为由米兰有机化工公司 (Coim) 供应的带有 Catalyst CA 2526-3 的 CA 2525-3，并按照制造商的说明进行准备和施用，以便获得 2.5gsm 最终的干膜重量。随后，将层压材料在 50℃ 下储存 10 天，以确保异氰酸酯基粘合剂的完全固化。

[0035] 然后，测定层压材料的粘合强度 (N/15mm) 和氧气透过速度。如果膜在粘合强度试验过程中撕裂，那么这表明粘合结合强于塑料膜，因此粘合强度必然大于 1.5N/15mm，并且可能超过 3.0N/15mm。

[0036] 例 1 (比较)

[0037] ‘Al-PET’ 单独试验。如上所述，将其层压为 3 层结构。在固化后，氧气透过速度为 1.00 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时，聚酯在粘合强度试验过程中撕裂。

[0038] 例 2 (比较)

[0039] ‘Al-PET’ 涂有单一 PVA 溶液以充当对照。

[0040] 因而，将 2.6 份 PVA 3-96 在 21.4 份水中加热至 90℃，并搅拌 30 分钟。使溶液冷却，然后添加 8 份水和 8 份异丙醇的混合物。将最终的溶液以约 12 μm 的湿膜厚度施用至 ‘Al-PET’。然后在制备层压材料之前，将涂层干燥。

[0041] 层压材料的氧气透过速度为 0.50 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时，聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0042] 例 3

[0043] 通过将 8 份异丙醇与 17.7 份水、10.3 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液和 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混，制备涂料。如上所述，在共混后直接将组合物施用至 Al-PET 的敷金属面，并制成层压材料。氧气透过速度小于 0.1 $\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时，聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0044] 例 4

[0045] 通过将 8 份异丙醇与 17.7 份水、10.3 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液和 14 份预制的

6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混, 制备涂料。然后在将组合物静置 8 小时之后, 如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面, 并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0046] 例 5(比较)

[0047] 通过将 8 份异丙醇与 17.7 份水、10.3 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液和 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混, 制备涂料。然后在将组合物静置 24 小时之后, 如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面, 并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 1.2N/15mm。

[0048] 例 6(比较)

[0049] 通过将 8 份异丙醇与 17.7 份水、10.3 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液和 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混, 制备涂料。然后在将组合物静置 3 周之后, 如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面, 并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 0.4N/15mm。

[0050] 例 7

[0051] 制备双组份涂料, 其中第一部分是通过对 8 份异丙醇与 17.7 份水和 10.3 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液共混而制得。第二部分由 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体组成。在将这两部分共混在一起之前, 将其静置 24 小时, 并如上所述立即将共混物施用至 Al-PET 并进行层压。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0052] 例 8

[0053] 制备两组份涂料, 其中第一部分是通过对 7.6 克 Cloisite Na⁺ 与 147 克水和 72 克异丙醇共混而制得。第二部分由 102 克 17.2% (w/w) PVA3-96 溶液组成。在将这两部分共混在一起之前, 将其静置 24 小时, 并如上所述立即将共混物施用至 Al-PET 并进行层压。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0054] 例 9

[0055] 制备两组份涂料, 其中第一部分是通过对 7.6 克 Cloisite Na⁺ 与 147 克水和 72 克异丙醇共混而制得。第二部分由 102 克 17.2% (w/w) PVA3-96 溶液组成。在将这两部分共混在一起之前, 将其静置 4 周, 并如上所述立即将共混物施用至 Al-PET 并进行层压。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0056] 例 10

[0057] 通过将 8 份异丙醇与 13.9 份水、8.8 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液和 9.3 份预制的 12% (w/w) Bentone ND 分散体共混, 制备涂料。然后在将组合物静置 8 小时之后, 如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面, 并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0058] 例 11(比较)

[0059] 通过将 8 份异丙醇与 13.9 份水、8.8 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液和 9.3 份预制的 12% (w/w) Bentone ND 分散体共混, 制备涂料。然后在将组合物静置 24 小时之后, 如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面, 并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 1.0N/15mm。

[0060] 例 12(比较)

[0061] 通过将 8 份异丙醇与 13.9 份水、8.8 份 19% (w/w)PVA 3-96 溶液和 9.3 份预制的 12% (w/w)Bentone ND 分散体共混,制备涂料。然后在将组合物静置 168 小时之后,如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面,并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时,粘合强度试验得到的结果为 0.6N/15mm。

[0062] 例 13

[0063] 通过将 8 份异丙醇与 13.9 份水、8.9 份 18.8% (w/w)PVA 4-88 溶液和 9.3 份预制的 12% (w/w)Bentone ND 分散体共混,制备涂料。然后在将组合物静置 8 小时之后,如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面,并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时,聚酯膜在粘合强度试验过程中撕裂。

[0064] 例 14(比较)

[0065] 通过将 8 份异丙醇与 13.9 份水、8.9 份 18.8% (w/w)PVA 4-88 溶液和 9.3 份预制的 12% (w/w)Bentone ND 分散体共混,制备涂料。然后在将组合物静置 24 小时之后,如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面,并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时,粘合强度试验得到的结果为 0.9N/15mm。

[0066] 例 15(比较)

[0067] 通过将 8 份异丙醇与 13.9 份水、8.9 份 18.8% (w/w)PVA 4-88 溶液和 9.3 份预制的 12% (w/w)Bentone ND 分散体共混,制备涂料。然后在将组合物静置 168 小时之后,如上所述将其施用至 Al-PET 的敷金属面,并制成层压材料。氧气透过速度小于 $0.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时,粘合强度试验得到的结果为 0.4N/15mm。

[0068] 例 (比较) 16

[0069] ‘Nurol1 PX’ 涂有单一 PVA 溶液以充当对照。

[0070] 因而,将 3 份 PVA 3-96 在 36 份水中加热至 90°C ,并搅拌 30 分钟。使溶液冷却,然后与 8 份异丙醇混合。将最终的溶液以约 $12\mu\text{m}$ 的湿膜厚度施用至 Nurol1 PX。然后在制备层压材料之前,将涂层干燥。

[0071] 层压材料的氧气透过速度为 $1.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时,粘合强度试验得到的结果为 1.5N/15mm。

[0072] 例 17(比较)

[0073] ‘Melinex 800’ 涂有单一 PVA 溶液以充当对照。

[0074] 因而,将 3 份 PVA HR 3010 在 36 份水中加热至 90°C ,并搅拌 30 分钟。使溶液冷却,然后与 8 份异丙醇混合。将最终的溶液以约 $12\mu\text{m}$ 的湿膜厚度施用至 Melinex 800。然后在制备层压材料之前,将涂层干燥。

[0075] 层压材料的氧气透过速度为 $1.1\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时,粘合强度试验得到的结果为 1.5N/15mm。

[0076] 例 18(比较)

[0077] ‘Mylar 813’ 涂有单一 PVA 溶液以充当对照。

[0078] 因而,将 3 份 PVA AQ 4104 在 36 份水中加热至 90°C ,并搅拌 30 分钟。使溶液冷却,然后与 8 份异丙醇混合。将最终的溶液以约 $12\mu\text{m}$ 的湿膜厚度施用至 Mylar 813。然后在制备层压材料之前,将涂层干燥。

[0079] 层压材料的氧气透过速度为 $1.2\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 $1.6\text{N}/15\text{mm}$ 。

[0080] 例 19

[0081] 通过将 8 份异丙醇与 17.7 份水、10.3 份 19% (w/w) PVA 3-96 溶液和 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混, 制备涂料。在将组合物共混后直接将其施用至 ‘Nuroll PX’ 的经处理面, 并如上所述制成层压材料。氧气透过速度为 $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 $1.6\text{N}/15\text{mm}$ 。

[0082] 例 20

[0083] 通过将 8 份异丙醇与 8 份水、21.7 份 9% (w/w) PVA HR 3010 溶液和 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混, 制备涂料。在将组合物共混后直接将其施用至 ‘Melinex 800’ 的经处理面, 并如上所述制成层压材料。氧气透过速度为 $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 $1.5\text{N}/15\text{mm}$ 。

[0084] 例 21

[0085] 通过将 8 份异丙醇与 8 份水、21.7 份 9% (w/w) PVA HR 3010 溶液和 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混, 制备涂料。然后在将组合物静置 24 小时之后, 如上所述将其施用至 ‘Melinex 800’ 的经处理面, 并制成层压材料。氧气透过速度为 $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 $0.4\text{N}/15\text{mm}$ 。

[0086] 例 22

[0087] 制备两组份涂料, 其中第一部分是通过对 8 份异丙醇与 8 份水和 21.7 份 9% (w/w) PVA HR 3010 溶液共混而制得。第二部分由 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体组成。在将这两部分共混在一起之前, 将其静置 24 小时, 并如上所述立即将共混物施用至 ‘Melinex 800’ 并进行层压。氧气透过速度为 $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 $1.7\text{N}/15\text{mm}$ 。

[0088] 例 23

[0089] 通过将 5.25 份异丙醇与 19.3 份水、19.75 份 10.5% (w/w) PVAAQ4104 溶液和 14 份预制的 6% (w/w) Cloisite Na⁺ 分散体共混, 制备涂料。然后在将组合物共混后直接将其施用至 ‘Mylar 813’ 的经处理面, 并如上所述制成层压材料。氧气透过速度为 $0.2\text{cm}^3/\text{m}^2/24$ 小时, 粘合强度试验得到的结果为 $1.7\text{N}/15\text{mm}$ 。