



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103443170 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201280010444. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 02. 23

C08J 5/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 7/04 (2006. 01)

61/446, 752 2011. 02. 25 US

C08L 27/12 (2006. 01)

13/361, 714 2012. 01. 30 US

B32B 27/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 08. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2012/026253 2012. 02. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02012/116140 EN 2012. 08. 30

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 Y-P · R · 丁 S · J · 波特

C · E · 阿尔特曼 E · J · 雷纳尔

S · M · 朱伊兰 J · I · 弗赖尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 万雪松

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

含氟聚合物膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了膜和该膜的制备方法的实施方案。所述膜包含含氟聚合物层和分散于含氟聚合物层各处的官能化聚合物,所述含氟聚合物层具有一个表面并包含熔融可加工的含氟聚合物。一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层的表面上用于与第二层键合。

1. 膜,包括:

含氟聚合物层和分散于所述含氟聚合物层各处的官能化聚合物,所述含氟聚合物层具有表面并包含熔融可加工的含氟聚合物,其中一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层的表面用于与第二层键合,且其中所述熔融可加工的含氟聚合物以含氟聚合物层的约 80- 约 99.5wt% 的量存在。

2. 根据权利要求 1 的膜,其中所述官能化聚合物以含氟聚合物层的约 0.5- 约 20wt% 的量存在。

3. 根据权利要求 1 的膜,其中所述熔融可加工的含氟聚合物以含氟聚合物层的约 90- 约 99wt% 的量存在。

4. 根据权利要求 1 的膜,其中所述熔融可加工的含氟聚合物选自聚氯三氟乙烯、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯-全氟代(烷基乙烯基醚)共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物以及它们的混合物。

5. 根据权利要求 1 的膜,其中所述官能化聚合物选自甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物,包括乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物;乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物,包括乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐三元共聚物;具有约 2- 约 8 个碳原子的烯烃与 α , β -烯属不饱和羧酸的烷基酯共聚物;包含具有约 2- 约 8 个碳原子的烯烃与选自不饱和羧酸和酸酐的官能化部分的改性聚烯烃;以及它们的混合物。

6. 根据权利要求 5 的膜,其中所述改性聚烯烃包含至少一种官能化部分,所述官能化部分选自马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、柠康酐和衣康酸酐,所述至少一种官能化部分以改性聚烯烃的约 0.001- 约 10wt% 的量存在。

7. 根据权利要求 5 的膜,其中所述改性聚烯烃包含聚乙烯和马来酸酐,它们分别以改性聚烯烃的约 90- 约 99.99wt% 和约 0.001- 约 10wt% 的量存在。

8. 根据权利要求 5 的膜,其中所述改性聚烯烃包含马来酸酐、乙酸乙烯酯、乙丙橡胶和聚乙烯,且其中马来酸酐、乙酸乙烯酯和乙丙橡胶分别以改性聚烯烃的约 0.001- 约 10wt%、至多约 40wt% 和至多约 40wt% 的量存在,改性聚烯烃的剩余部分为聚乙烯。

9. 根据权利要求 5 的膜,其中所述烷基酯共聚物包含烯烃和至少一种 α , β -烯属不饱和羧酸,它们分别以烷基酯共聚物的约 50- 约 95wt% 和约 5- 约 50wt% 的量存在。

10. 根据权利要求 5 的膜,其中所述烷基酯共聚物选自乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸丁酯、乙烯-甲基丙烯酸丁酯,以及它们的共聚物和混合物。

含氟聚合物膜及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请与 2011 年 2 月 25 日申请的美国临时专利申请 61/446,752 相关,并要求享有该申请的优先权,在此其全部内容通过引用并入本发明。

发明领域

[0003] 本发明主要涉及聚合物膜和聚合物膜的制备方法,更具体地说,涉及具有改进的粘合性的含氟聚合物层的膜及这些膜的制备方法。

[0004] 发明背景

[0005] 含氟聚合物是一些或全部氢被氟取代的一类链烷烃热塑性聚合物。含氟聚合物之所以闻名是由于它们对大多数化学品都呈惰性、耐高温以及它们的低摩擦系数。大部分含氟聚合物,尤其是聚氯三氟乙烯 (PCTFE) 和乙烯-氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE),展现出优异的阻隔性能,使得它们成为特别适于用作阻隔包装材料以及许多其它应用的聚合物材料。然而,含氟聚合物与大部分其它材料没有牢固地粘合,事实上,众所周知的是它们的不粘性。

[0006] 因此,人们期望提供具有含氟聚合物层的膜,该膜与第二层材料更牢固地粘合。而且,还期望提供此类膜的制备方法。此外,通过本发明后面的详细描述和所附权利要求,结合本发明的附图和背景技术,本发明的其他期望特征和性能将变得明显。

[0007] 发明概述

[0008] 本文提供膜和膜的制备方法。根据一个示例性的实施方案,膜包含含氟聚合物层和分散于该含氟聚合物层各处的官能化聚合物,所述含氟聚合物层具有表面并包含熔融可加工的含氟聚合物。一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层的表面上用于与第二个层键合。

[0009] 根据另一个示例性的实施方案,本发明提供膜的制备方法。所述方法包括熔融共混官能化聚合物和熔融可加工的含氟聚合物以形成含氟聚合物共混物的步骤。由所述含氟聚合物共混物形成含氟聚合物层,使得所述含氟聚合物层具有分散于含氟聚合物层各处的官能化聚合物,且一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层表面用于与第二个层键合。

[0010] 详细描述

[0011] 下列详细描述仅仅是示例性质的,无意限制本发明或本发明的应用与使用。此外,也无意通过先前本发明背景技术或下列详细描述中存在的任何理论来束缚本发明。

[0012] 本发明设想的各个实施方案涉及具有含氟聚合物层的膜和该膜的制备方法,所述膜可以与第二层材料牢固地粘合。本发明中使用的术语“膜”是指单层膜、多层膜、片材和层压材料,它们皆具有平的和/或波形形状。膜的各个实施方案包括含氟聚合物层,所述层通过熔融共混官能化聚合物和熔融可加工含氟聚合物形成含氟聚合物共混物并通过使所述含氟聚合物共混物成型为层而形成。所述熔融共混方法为将所述官能化聚合物以熔融态引入熔融可加工的含氟聚合物中,从而使得所述官能化聚合物分散于含氟聚合物共混物的各处,包括所形成的含氟聚合物层的表面。

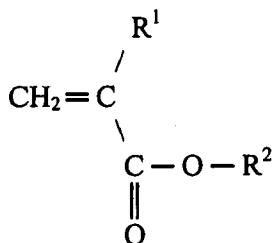
[0013] 单独的熔融可加工的含氟聚合物具有相对低的表面能, 因为其缺少官能性, 例如缺少除氟以外的官能团。因此, 没有经过表面处理 (例如等离子, 电晕, 等等) 的熔融可加工的含氟聚合物具有低的粘合性能。但是, 当将所述官能化聚合物引入含氟聚合物层时, 提高了含氟聚合物层表面与第二层材料表面的粘合。在一个示例性的实施方案中, 所述官能化聚合物包含一种或多种官能团, 例如, 羰基部分、羧酸部分、胺部分、羟基部分, 其组合等, 其能够与另一种材料形成键, 例如化学键或共价键。优选地, 一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层的表面, 其中存在与相邻的第二层材料键合的官能团。发明人发现, 如果官能化聚合物以相对较小但有效的量存在, 则官能化聚合物在含氟聚合物层表面的浓度适于形成与第二层材料的键以将所述第二层牢固地粘合至含氟聚合物层, 而没有损害所述含氟聚合物的期望性能 (例如阻隔性能等)。

[0014] 在一个示例性的实施方案中, 可以包括熔融可加工的含氟聚合物的共混物的熔融可加工的含氟聚合物以含氟聚合物层的约 80-约 99.5 重量% (wt%), 优选约 90-约 99wt% 的量存在。特别地, 所述熔融可加工的含氟聚合物是可以熔融而基本不使含氟聚合物劣化的含氟聚合物。熔融可加工的含氟聚合物的一些非限制性实例是聚氯三氟乙烯、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯-全氟代 (烷基乙烯基醚) 共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物和四氟乙烯-乙烯共聚物。也可以使用本领域技术人员已知的其他熔融可加工的含氟聚合物。替代地, 聚四氟乙烯 (例如, **Teflon®**) 是通常不熔融的可加工的含氟聚合物的实例, 因为其在熔融时会显著降解。

[0015] 在一个示例性的实施方案中, 官能化聚合物以含氟聚合物层的约 0.5-约 20wt% 的量, 优选约 1-约 5wt% 的量存在。所述官能化聚合物包括, 但不限于, 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (glycidyl methacrylate) 聚合物, 例如乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物; 乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物, 包括乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物; 烷基酯共聚物; 改性聚烯烃; 以及它们的混合物。上述包括乙烯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物和乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物的甲基丙烯酸缩水甘油酯聚合物, 以及包括乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物的乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐三元共聚物都是市场上可以以商品名 **Lotader®** 树脂获得的, 其由位于 Philadelphia, PA 的 Arkema nc. 生产。

[0016] 所述烷基酯共聚物包括具有约 2-约 8 个碳原子的烯烃与具有下式的 β -烯属不饱和羧酸的共聚物:

[0017]



[0018] 其中 R^1 是 H 或具有 1-5 个碳原子的烷基, 和 R^2 是 H 或具有 1-12 个碳原子的烷基。

[0019] 所述烷基酯共聚物可以根据本领域熟知的方法制备, 包括形成无规、嵌段和接枝共聚物。所述生产方法包括, 但不限于, 授予 Anspen (“Anspen”) 的美国专利 No. 3, 350, 372 中描述的那些。如 Anspen 所公开的, 根据本发明的烷基酯共聚物可以通过在自由基聚合

引发剂如过氧化月桂酰或过氧化癸酰的存在下,连续聚合约 2- 约 8 个碳原子的烯烃和 α , β - 烯属不饱和羧酸烷基酯来制备。可以用于形成烷基酯共聚物的烯烃包括具有 2-8 个碳原子的烯烃。合适的烯烃的非限制性实例包括乙烯、丙烯、丁烯、戊烯 -1, 3- 甲基丁烯 -1, 4- 甲基戊烯 -1 和己烯。优选地,所述烯烃是乙烯、丙烯和丁烯,并最优选所述烯烃是乙烯。

[0020] 可以用于形成烷基酯共聚物的 α , β - 烯属不饱和羧酸烷基酯包括,但不限于,丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2- 乙基己基酯、丙烯酸癸基酯、丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2- 乙基己基酯、甲基丙烯酸癸基酯和甲基丙烯酸十八烷基酯。其中,优选的是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸丁酯,更优选的是丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯。

[0021] 可以使用的烷基酯共聚物的非限制性实例包括,乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸丁酯、乙烯-丙烯酸 2- 乙基己基酯、乙烯-丙烯酸癸基酯、乙烯-丙烯酸十八烷基酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸乙酯、乙烯-甲基丙烯酸丁酯、乙烯-甲基丙烯酸 2- 乙基己基酯、乙烯-甲基丙烯酸癸基酯、乙烯-甲基丙烯酸十八烷基酯,以及它们的共聚物和混合物。其中,优选的是乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸丁酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸乙酯、乙烯-甲基丙烯酸丁酯,以及它们的共聚物和混合物,包括乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物。其中,更优选的是乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸丁酯、乙烯-甲基丙烯酸丁酯以及它们的共聚物和混合物。优选的烷基酯共聚物包含约 5- 约 50wt% 的烷基酯,基于烷基酯共聚物的总重量计。更优选烷基酯的占约 5- 约 40wt%,和最优选约 10- 约 30wt%,基于烷基酯共聚物的总重量计。

[0022] 在一个示例性的实施方案中,还将烷基酯共聚物进一步改性成包含至多 5wt%、优选至多 3wt% 和更优选至多 1wt% 的不饱和多元羧酸和 / 或它们的酸酐。所述不饱和多元羧酸和它们的酸酐包括马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、柠康酐、衣康酸酐等。其中,最优选的是马来酸酐。

[0023] 在一个示例性的实施方案中,官能化聚合物包括具有至少一种官能化部分的改性聚烯烃组分,所述至少一种官能化部分选自不饱和多元羧酸和酸酐。可以用于形成本发明设想的改性聚烯烃组分的改性反应产物的聚烯烃包括其中烯烃单体具有约 2- 约 8 个碳原子的聚烯烃和它们的共聚物。合适的聚烯烃的非限制性实例包括低、中或高密度聚乙烯,线性低密度聚乙烯,聚丙烯,聚丁烯,聚戊烯 -1, 聚 -3- 甲基丁烯 -1, 聚 -4- 甲基戊烯 -1, 聚己烯 -1 以及它们的共聚物和混合物。其中,优选的聚烯烃是聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯以及它们的共聚物和混合物。

[0024] 适合用于本发明的改性聚烯烃组分包括聚烯烃与具有官能化部分的成分的共聚物和接枝共聚物,所述官能化部分选自不饱和多元羧酸及其酸酐。所述不饱和多元羧酸和酸酐包括马来酸、马来酸酐、富马酸、巴豆酸、柠康酐、衣康酸酐等。其中,优选的是酸酐,其中最优选的是马来酸酐。

[0025] 在一个示例性的实施方案中,优选的改性聚烯烃组分包含约 0.001- 约 10wt% 的官能化部分,基于改性聚烯烃的总重量计。更优选官能化部分占约 0.005- 约 5wt%,和最优选约 0.01- 约 2wt%,基于改性聚烯烃的总重量计。

[0026] 本发明设想的改性聚烯烃组分可以用本领域已知的方法制备,包括但不限于,美国专利 No. 3, 481, 910、No. 3, 480, 580、No. 4, 612, 155 和 No. 4, 751, 270 中描述的方法。如所描述的,所述方法包括通常由本领域已知的标准接枝聚合技术进行的接枝聚合反应。这样的方法包括加热聚烯烃、官能化部分的单体和自由基引发剂的混合物,并在聚烯烃熔融的温度下捏合以促进所述官能化部分的接枝聚合。替代地,可以将上述配混物溶解或悬浮在合适的溶剂中进行所述接枝聚合反应。

[0027] 在一个示例性的实施方案中,改性聚烯烃组分还包含优选至多约 40wt% 的乙酸乙烯酯,基于改性聚烯烃的总重量计。更优选地,改性聚烯烃包含约 4- 约 30wt% 的乙酸乙烯酯,和最优选约 5- 约 25wt% 的乙酸乙烯酯,基于改性聚烯烃的总重量计。

[0028] 本发明设想的改性聚烯烃组分还可以包含至多约 40wt% 的至少一种热塑性弹性体,例如乙丙橡胶、乙烯-1-丁烯橡胶、丁基橡胶、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、乙烯-丁二烯橡胶、异丙烯橡胶、异丁烯橡胶等。优选地,所述热塑性弹性体是乙丙橡胶和异丁烯橡胶。也可以使用具有选自不饱和多元羧酸及其酸酐的官能化部分的成分改性所述热塑性弹性体。

[0029] 在一个示例性的实施方案中,所述膜是多层膜,包括如上述段落讨论的含氟聚合物层(具有官能化聚合物),和与所述含氟聚合物层表面粘合的第二层。特别地,一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层的表面上并与所述第二层键合。优选地,第二层材料在表面交界处与官能化聚合物的官能团形成化学键。替代地,官能化聚合物可以增加含氟聚合物层表面的表面能和/或粘性,使得当第二层与含氟聚合物层接触时(例如,通过共挤出方法、层压方法或者涂覆方法),两层彼此粘合,所述粘合例如通过熔融-熔合键合(例如在共挤出过程期间产生)或压敏键合(例如在层压过程期间产生)进行。

[0030] 第二层的非限制性实例包括,热塑性层、金属箔层(例如用于药物的“起泡”包装结构的金属箔盖)、印刷表面层和可以与第三层材料粘合的粘合剂层(例如在具有三层或更多层的多层结构青况下)。第二层可以连续和/或完全覆盖含氟聚合物层的表面,或者可以不连续和/或部分覆盖含氟聚合物层的表面(例如在第二层材料已经印刷在含氟聚合物层表面上的情况下)。

[0031] 所述热塑性层可以是本领域那些技术人员已知的任何热塑性膜或热塑性成膜聚合物。此类膜和聚合物的非限制性实例包括:纤维素聚合物,包括乙酸纤维素、三乙酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、丙酸纤维素、乙基纤维素、玻璃纸;离聚物;聚酰胺,包括尼龙 6、尼龙 6,6、尼龙 11 和尼龙 12,以及聚酰胺共聚物和它们的混合物;聚碳酸酯;聚酯,包括聚对苯二甲酸烷二醇酯,例如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯,以及聚酯共聚物,尤其是包含对苯二甲酸乙二醇酯和至少一种另外的共聚单体的那些共聚物,包括环己烷二甲醇-改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PETG);聚烯烃,包括聚丁烯,聚丙烯,聚乙烯包括低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、乙烯共聚物,聚丁烯等;聚酰亚胺;聚苯乙烯;聚氨酯;聚氯乙烯;聚砜;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物;丙烯腈-丁二烯-苯乙烯;橡胶改性的丙烯腈丙烯酸甲酯共聚物;丙烯酸酯的均聚物和乙烯共聚物;氯乙烯-乙酸酯共聚物;偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物;乙烯基腈合胶(vinyl nitrile rubber alloys);和它们的共聚物及混合物,以及其它本文没有特别指明的物质。这些热塑性膜和成膜聚合物中,优选的是聚酯、聚烯烃、聚酰胺和它们的混合物,更优选的是聚酯,包括聚对

苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和环己烷二甲醇 - 改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯。如上所述,第二层可以是粘合剂层。所述粘合剂层可以由任何合适的热塑性粘合剂、扩链热固化粘合剂和 / 或热固性粘合剂形成。在一个示例性的实施方案中,所述粘合剂层由在膜形成和粘合剂固化阶段期间与官能化聚合物发生化学反应的扩链热固化粘合剂形成。用于形成粘合剂层的粘合剂的非限制性实例包括,丙烯酸粘合剂、聚(甲基丙烯酸甲酯)粘合剂、氰基丙烯酸酯粘合剂、环氧粘合剂、聚氨酯粘合剂、硅酮粘合剂、酚粘合剂、聚酰亚胺粘合剂和它们的混合物。

[0032] 在一个示例性的实施方案中,膜是多层膜,包括含氟聚合物层、热塑性层和插在含氟聚合物层和热塑性层之间的粘合剂层。所述粘合剂层如上述段落中所讨论的与含氟聚合物层键合。

[0033] 在一个示例性的实施方案中,用于制备本发明设想的含氟聚合物膜的方法包括,熔融共混官能化聚合物和熔融可加工的含氟聚合物以形成含氟聚合物共混物。在一个实例中,将官能化聚合物的固体树脂粒料和熔融可加工的含氟聚合物的固体树脂粒料熔融共混在一起形成所述含氟聚合物共混物。用于熔融共混形成所述含氟聚合物共混物的各种技术的非限制性实例是,高剪切混合和 / 或加热混合,例如在本领域已知的挤出过程、共挤出过程、注塑过程和挤出吹塑过程中的加热、混合和 / 或螺杆混合区中。还可以使用本领域技术人员已知的其他用于将聚合物熔融和共混在一起的技术。

[0034] 由所述含氟聚合物共混物形成含氟聚合物层,使得所述含氟聚合物层具有分散于含氟聚合物层各处的官能化聚合物,且一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层表面上。如本领域已知的,用于成型含氟聚合物层的各种技术的非限制性实例通常使用口模(die)、型模(form)或塑模(mold)并包括挤出方法、共挤出方法、注塑方法和挤出吹塑方法。替代地,或者除了上述方法之外,还可以通过层压方法、膜铸塑方法、热成形方法或任何其他本领域技术人员已知的用于成膜的合适方法形成所述含氟聚合物层。

[0035] 以下提供一系列表,示例了具有根据各个实施方案的含氟聚合物层的多层结构膜的键合强度评测结果。表 1 提供了包括使用各种粘合剂作为插入粘合剂层与 Halar[®] 层键合的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 层的各个多层膜样品的键合强度结果。Halar[®] 是乙烯 - 氯三氟乙烯共聚物 (ECTFE) 的熔融可加工的含氟聚合物,由总部设在 Brussels 的 Solvay Solexis, Inc. 生产。各个级别的粘合剂都是双组分 (two-part) 扩链热固化聚氨酯。键合强度通过使用 180° T- 剥离试验剥离 1 英寸宽的样品,并测量由也与 ECTFE 含氟聚合物层键合的粘合剂层剥离 PET 层所需的磅力测定。

[0036] 表 2 提供了包括使用各种粘合剂作为插入粘合剂层与 ECTFE 含氟聚合物层键合的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 层的多层膜的键合强度结果,所述 ECTFE 含氟聚合物层用约 5wt% 的马来酸酐改性的乙烯 - 丙烯酸乙酯共聚物改性。各个级别的粘合剂都是双组分扩链热固化聚氨酯。样品在大约 120° F 下后固化约 5 天。键合强度通过使用 180° T- 剥离试验剥离 1 英寸宽的样品,并测量由也与 ECTFE 含氟聚合物层键合的粘合剂层剥离 PET 层所需的磅力测定,所述 ECTFE 含氟聚合物层用乙烯 - 丙烯酸酯 - 马来酸酐三元共聚物改性。

[0037] 表 3 提供了包括使用各种粘合剂作为插入粘合剂层与 ECTFE 含氟聚合物层键合的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 层的多层膜的键合强度结果,所述 ECTFE 含氟聚合物层用约 5wt% 的马来酸酐改性的聚烯烃改性。各个级别的粘合剂都是双组分扩链热固化聚氨酯。样

品在大约 120° F 下后固化约 5 天。所述键合强度通过使用 180° T- 剥离试验剥离 1 英寸宽的样品,并测量由也与 ECTFE 含氟聚合物层键合的粘合剂层剥离 PET 层所需的磅力测定,所述 ECTFE 含氟聚合物层用马来酸酐聚烯烃改性。

[0038] 表 1-3 如下:

[0039] 表 1:

[0040]

样品ID	添加剂	粘合剂类型	键合强度(10密耳PET—1.5密耳White Halar)-lb/in
1	无	双组分聚酯型聚氨酯A	0.2
2	无	双组分聚酯型聚氨酯A	0.1
3	无	双组分聚酯型聚氨酯B	0.1
4	无	双组分聚酯型聚氨酯C	0.3
5	无	双组分聚酯型聚氨酯D	0.3
6	无	双组分聚酯型聚氨酯粘合剂E	0.2
7	无	双组分聚酯型聚氨酯粘合剂F	0.1

[0041] 表 2:

[0042]

样品ID	添加剂	粘合剂类型	键合强度(10密耳PET—1.5密耳White mod-Halar)-lb/in
8	5% EEA-MAH	双组分聚酯型聚氨酯A	3.3
9	5% EEA-MAH	双组分聚酯型聚氨酯A	2.9
10	5% EEA-MAH	双组分聚酯型聚氨酯B	3.6
11	5% EEA-MAH	双组分聚酯型聚氨酯C	2.6
12	5% EEA-MAH	双组分聚酯型聚氨酯D	3.6
13	5% EEA-MAH	双组分聚酯型聚氨酯粘合剂E	3.4
14	5% EEA-MAH	双组分聚酯型聚氨酯粘合剂F	2.8

[0043]

[0044] [0036] 表 3:

[0045]

样品ID	添加剂	粘合剂类型	键合强度(10密耳PET— 1.5密耳White mod-Halar)-1b/in
15	5% MAH-PE	双组分聚酯型聚氨酯A	0.2
16	5% MAH-PE	双组分聚酯型聚氨酯A	0.04
17	5% MAH-PE	双组分聚酯型聚氨酯B	3.4
18	5% MAH-PE	双组分聚酯型聚氨酯C	0.2
19	5% MAH-PE	双组分聚酯型聚氨酯D	0.2
20	5% MAH-PE	双组分聚酯型聚氨酯粘 合剂E	0.2
21	5% MAH-PE	双组分聚酯型聚氨酯粘 合剂F	3.6

[0046] 对于测试并报道于表 1 中的样品,所有具有未改性 ECTFE 含氟聚合物层的多层膜的失效模式 (failure mode) 都出现粘合剂层与未改性 ECTFE 含氟聚合物层的脱层 (以下称作“粘合失效”),表明这两个层间的粘合性很差。相对低的最大键合强度值 (约 0.1- 约 0.3 磅每英寸 (1b / in)) 也表明了差的粘合性结果。

[0047] 对于测试并报道于表 2 中的样品,所有具有改性 ECTFE 含氟聚合物层的多层膜的失效模式都没有产生粘合失效,所述改性 ECTFE 含氟聚合物层是用马来酸酐改性的乙烯-丙烯酸乙酯共聚物进行改性的。相反地,在大部分多层样品中,粘合剂层和改性 ECTFE 含氟聚合物层之间的粘合性是如此之大,以致产生了改性含氟聚合物层的撕裂,所述改性 ECTFE 含氟聚合物层是用马来酸酐改性的乙烯-丙烯酸乙酯共聚物改性的。相对高的最大键合强度值 (约 2.8- 约 3.61b / in) 也表明了这种优异的粘合性结果。

[0048] 虽然没有表 2 显示的结果那么好,表 3 也整体显示了比表 1 显示的那些更好的粘合剂层与含氟聚合物层之间的粘合结果。特别地,最大键合强度值范围为约 0.2- 约 3.61b / in。

[0049] 因此,本发明已经描述了具有可以与第二层材料牢固粘合的含氟聚合物层的膜,以及这样的膜的制备方法。各个实施方案包括含氟聚合物层,所述层通过熔融共混官能化聚合物和熔融可加工的含氟聚合物形成含氟聚合物共混物,并使所述含氟聚合物共混物成型为层而形成。所述熔融共混过程包括将所述官能化聚合物以熔融态引入熔融可加工的含氟聚合物中,从而使得所述官能化聚合物分配于含氟聚合物共混物的各处,包括所形成的含氟聚合物层的表面。所述官能化聚合物优选地提高了用于粘合至第二层材料的层表面的官能度和 / 或粘合性。在一个示例性的实施方案中,所述官能化聚合物包含一种或多种官能团,所述官能团能够与另一种材料形成键,例如化学键或共价键。优选地,一部分所述官能化聚合物位于含氟聚合物层的表面,其中存在能与相邻的第二层材料键合的官能团。已经发现,如果官能化聚合物以相对小但有效的量存在,官能化聚合物在含氟聚合物层表面的浓度适于与第二层材料形成键以将所述第二层牢固粘合至含氟聚合物层,同时不损害所述含氟聚合物的期望性能 (例如阻隔性能等)。

[0050] 虽然上述详细描述中已经给出了至少一种示例性实施方案,但应该理解的是,存在大量的变体。还应该理解的是,一种或多种示例性实施方案仅仅是实施例,其并不意在以

任何方式限制本发明的范围、适用性或构造。相反地,上述详细描述将为本领域技术人员提供方便的途径来实施本发明的示例性实施方案,应该理解的是,可以根据示例性实施方案描述的要素功能和安排,在不背离如所附权利要求及其合法同等物要求的本发明的范围内,进行各种变化。