



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107428852 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201680018459.1

(22)申请日 2016.03.28

(30)优先权数据

62/141,336 2015.04.01 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.09.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/024444 2016.03.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/160664 EN 2016.10.06

(71)申请人 太阳化学公司

地址 美国新泽西州

(72)发明人 S·卡恩

(74)专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

代理人 康艳青 姚开丽

(51)Int.Cl.

C08F 2/00(2006.01)

C08F 218/02(2006.01)

权利要求书2页 说明书24页

(54)发明名称

基于聚乙烯醇的较高醇耐受性共聚物 and 三元共聚物

(57)摘要

本申请描述包含可溶于含有大于或等于50%醇的水溶液中的共聚物 and 三元共聚物的阻挡涂层 and 阻挡膜。所述共聚物 and 三元共聚物包含至少一种衍生自乙酸异丙烯酯的烯烃 and 至少一种衍生自乙酸乙烯酯的单元以及其衍生物。所述共聚物 and 三元共聚物大于90%水解。用所述共聚物 and 三元共聚物制备的阻挡组合物展现降低的氧气透过率、对衬底的良好粘着力、良好的层压粘合强度以及阻挡涂层 and 阻挡膜中所需的其它特性。

1. 一种共聚物,其包含:
 - a) 乙酸乙烯酯;以及
 - b) 乙酸异丙烯酯;其中所述共聚物大于90%水解。
2. 根据权利要求1所述的共聚物,其大于95%水解。
3. 根据权利要求1所述的共聚物,其大于99%水解。
4. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的共聚物,其可溶于固体含量为3%到40%、包含低级醇和水的溶剂混合物中。
5. 根据权利要求1到4中任一权利要求所述的共聚物,其可溶于固体含量为6%到30%、包含低级醇和水的溶剂混合物中。
6. 根据权利要求1到5中任一权利要求所述的共聚物,其中所述共聚物中的异丙烯醇的摩尔比为5mol%到80mol%。
7. 根据权利要求1到6中任一权利要求所述的共聚物,其中所述共聚物中的异丙烯醇的摩尔比为10mol%到50mol%。
8. 根据权利要求1到7中任一权利要求所述的共聚物,其中所述共聚物中的异丙烯醇的摩尔比为15mol%到34mol%。
9. 根据权利要求1到8中任一权利要求所述的共聚物,其可溶于包含低级醇和水的溶剂混合物中,其中所述溶剂混合物中的低级醇的量为50%到95%。
10. 根据权利要求1到9中任一权利要求所述的共聚物,其可溶于包含低级醇和水的溶剂混合物中,其中所述溶剂混合物中的低级醇的量为60%到80%。
11. 根据权利要求1到10中任一权利要求所述的共聚物,其可溶于包含低级醇和水的溶剂混合物中,其中所述溶剂混合物中的低级醇的量为65%到75%。
12. 根据权利要求1到11中任一权利要求所述的共聚物,其为三元共聚物,其进一步包含按所述共聚物的总重量计1wt%到25wt%的量的一种或多种额外可聚合单体。
13. 根据权利要求12所述的共聚物,其中所述一种或多种额外可聚合单体以按所述共聚物的总重量计1.5wt%到10wt%的量存在。
14. 根据权利要求12到13中任一权利要求所述的共聚物,其中所述一种或多种额外可聚合单体选自由以下组成的群组:乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1,3-丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、顺丁烯二酸酐、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-(羟基甲基)-N-乙烯基甲酰胺丙烯酸羟乙酯、甲基乙烯基酮和二丙酮丙烯酰胺以及其混合物。
15. 根据权利要求1到14中任一权利要求所述的共聚物,其具有5000Da到150,000Da的分子量。
16. 根据权利要求1到15中任一权利要求所述的共聚物,其具有10,000Da到50,000Da的分子量。
17. 一种包含根据权利要求1到16中任一权利要求所述的共聚物和包含低级醇和水的溶剂混合物的溶液,其中所述固体含量为3%到40%。
18. 根据权利要求17所述的溶液,其中所述固体含量为6%到30%。
19. 根据权利要求17到18中任一权利要求所述的溶液,其当测量为4%溶液时,在包含

50%到95%醇的水溶液中,在20℃下具有3mPas秒到5mPas秒的粘度。

20. 根据权利要求17到19中任一权利要求所述的溶液,其当测量为4%溶液时,在包含60%到80%醇的水溶液中,在20℃下具有3mPas秒到5mPas秒的粘度。

21. 根据权利要求17到20中任一权利要求所述的溶液,其具有3.2mPas秒到3.8mPas秒的粘度。

22. 一种包含根据权利要求1到16中任一权利要求所述的一种或多种共聚物的阻挡涂料组合物。

23. 根据权利要求22所述的阻挡涂料组合物,其中所述共聚物以按所述阻挡涂料组合物的总重量计2wt%到15wt%的量存在。

24. 根据权利要求22到23中任一权利要求所述的阻挡涂料组合物,其中所述共聚物以按所述阻挡涂料组合物的总重量计3wt%到10wt%的量存在。

25. 根据权利要求22到24中任一权利要求所述的阻挡涂料组合物,其进一步包含按所述阻挡涂料组合物的总重量计1wt%到5wt%的量的一种或多种剥离纳米粘土分散液。

26. 根据权利要求25所述的阻挡涂料组合物,其中所述粘土已经表面处理以使得其可分散于有机溶剂中。

27. 根据权利要求22到26中任一权利要求所述的阻挡涂料组合物,其进一步包含按所述阻挡涂料组合物的总重量计0.1wt%到15wt%的量的一种或多种交联剂。

28. 根据权利要求27所述的阻挡涂料组合物,其中所述一种或多种交联剂选自自由以下组成的群组:三聚氰胺甲醛、脲甲醛、乙二醛、戊二醛、正硅酸四甲酯、甲基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、[3-(二乙氨基)丙基]三甲氧基硅烷、异丁基(三甲氧基)硅烷、N-丙基三乙氧基硅烷、正硅酸四丙酯、三乙氧基(辛基)硅烷、三乙氧基苯基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、三甲氧基苯基硅烷以及其混合物。

29. 根据权利要求22到28中任一权利要求所述的阻挡涂料组合物,其进一步包含按所述阻挡涂料组合物的总重量计0.1wt%到10wt%的量的一种或多种添加剂。

30. 根据权利要求29所述的阻挡涂料组合物,其中所述一种或多种添加剂选自聚合物、粘着促进剂、分散剂、表面活性剂、着色剂、流变改性剂、湿润剂、稳定剂、聚硅氧、蜡、塑化剂、消泡剂、催化剂、填充剂、光稳定剂、UV稳定剂、流动改性剂、抗氧化剂和脱气添加剂。

31. 根据权利要求22到30中任一权利要求所述的阻挡涂料组合物,其具有当以 $<0.5\mu\text{m}$ 的干膜厚度施加时,在23℃和50%RH下 $<7\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ 的OTR。

32. 一种包含根据权利要求1到16中任一权利要求所述的一种或多种共聚物的阻挡膜。

33. 根据权利要求32所述的阻挡膜,其适于制得用于食品、化妆品和药剂的柔性包装。

基于聚乙烯醇的较高醇耐受性共聚物和三元共聚物

[0001] 本申请要求2015年4月1日申请的美国临时申请第62/141,336号的优先权,其在此全文并入本文中。

技术领域

[0002] 本发明大体上涉及阻挡涂层和阻挡膜,其包含可溶于含有较高水平醇,如大于50%醇的水性溶剂中作为共稀释剂的共聚物和三元共聚物。所述共聚物和三元共聚物优选包含至少一种衍生自乙酸异丙烯酯的烯烃和至少一种衍生自乙酸乙烯酯的单元以及其衍生物。所述共聚物和三元共聚物大于90%水解。用所述共聚物和三元共聚物制备的阻挡组合物实现较低氧气透过率且展现对衬底的良好粘着力、良好的层压粘合强度以及阻挡涂层和膜中所需的其它特性。

背景技术

[0003] 多种包装食品、药剂、化妆品等对湿气、大气氧气和其它气体敏感。蒸气和香气也可能污染包装的内含物。合成塑料,如热塑性塑料常用于制造例如食品、化妆品和药剂包装。塑料包装提供一定程度的保护以隔绝氧气和其它气体以及湿气。然而,通常通过用阻挡涂料组合物涂布塑料衬底来增强包装的阻挡特性。

[0004] 多种涂料应用需要如异丙醇、乙醇和正丙醇的挥发性溶剂以使如凹版印刷和柔版印刷的某些涂布方法以超过100m/min的速度操作。在涂料应用中,水溶液以较慢速度和较高干燥温度操作以确保涂料在下一涂料应用之前干燥。因此,水性阻挡涂层一般不能够用于高速印刷方法中。

[0005] 包含聚烯丙醇和聚甲基烯丙醇的涂料已显示具有良好阻挡特性。然而,聚烯丙醇和聚甲基烯丙醇不容易获得,且合成需要使用自燃反应剂和/或高压。

[0006] US 6,096,393涉及在较高湿度条件下具有优良气体阻挡特性且具有较高透明度和熔融可模制性的气体阻挡材料,且还涉及包含所述气体阻挡材料的层的多层结构。所述专利描述经由极强还原剂使聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸酯类型结构还原成具有聚甲基烯丙醇和聚烯丙醇的结构。尽管最终树脂可溶于醇中,由于还原剂的自燃性质,还原方法不能够按比例放大。由于降解链转移,乙酸甲基烯丙酯和乙酸烯丙酯的常规自由基聚合为成问题的,且产率仅在极高压下提高。

[0007] JP19970266840涉及基于聚乙酸异丙烯酯的分离隔膜,其涉及基于聚乙酸异丙烯酯和其共聚物的皂化的亲水性分离膜。聚合优选在减压密封管中在如二甲亚砜的溶剂中进行。所公开的包含乙酸异丙烯酯和乙酸乙烯酯的聚合物不可溶于醇中。

[0008] US 3,053,790涉及分子量大于2000的聚烯丙醇和聚甲基烯丙醇的新型组合物。通过一种方法制备组合物,其中通过用还原剂处理来减少对应的较高分子量的聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸酯的酯基的至少50%。用于所述方法中的适合的还原剂为氢化锂铝和三异丁基铝。所描述的聚合物不可溶于醇中。

[0009] US 4,125,694描述通过使用硅酸、硅甲酸或硅酸与硅甲酸的组合作为催化剂来使

烯丙基卤化物聚合,且更尤其形成聚烯丙基氯化物,随后在碱金属水解之后形成聚烯丙醇的通用方法。

[0010] WO 79/00488涉及在烟草产品中制备作为羧酸调味脱模剂的聚异丙烯酯。聚乙酸异丙烯酯和相关酯组合物通过异丙烯酯化化合物的聚合制备。所述专利描述聚乙酸异丙烯酯的合成;在80℃下,在43小时时间段内产率在35-60%范围内变化。聚乙酸异丙烯酯的分子量测量显示大约1000的分子量。

[0011] 西野(Nishino),J.等人(《聚合物科学部分A:聚合物化学方法(Polymer Science Part A:Polymer Chemistry)》,第47卷,754-761,2008)报导用以产生聚乙酸异丙烯酯的乙酸异丙烯酯的高压聚合。聚异丙烯醇能够通过皂化衍生自聚乙酸异丙烯酯。在环境条件下的自由基聚合产生极低分子量乙酸异丙烯酯均聚物。另一方面,发现通过在1GPa(约9000atm)下的高压自由基聚合合成超过104的重量平均分子量的聚乙酸异丙烯酯。

[0012] 仍需要产生能够用较高水平醇配制的阻挡组合物。含有较高水平醇的阻挡组合物适用于高速印刷应用中,且还能够用于形成阻挡膜。

发明内容

[0013] 本发明提供包含可溶于具有较高百分比醇,如大于50%醇的水性溶剂中的乙酸乙酯和乙酸异丙烯酯的共聚物和三元共聚物。共聚物和三元共聚物宜用于制备阻挡涂料组合物和阻挡膜衬底。

[0014] 在一个方面中,本发明提供一种共聚物,其包含:

[0015] a) 乙酸乙酯;以及

[0016] b) 乙酸异丙烯酯;

[0017] 其中共聚物大于90%水解。

[0018] 在另一个方面中,本发明提供一种三元共聚物,其包含:

[0019] a) 乙酸乙酯;

[0020] b) 乙酸异丙烯酯;以及

[0021] c) 至少一种额外可聚合单体;

[0022] 其中三元共聚物大于90%水解。

[0023] 本发明的共聚物和三元共聚物可溶于包含水和低级醇的溶剂混合物中,其中醇量为50%到95%。能够获得含有3%到40%固体的溶液。

[0024] 在另一个方面中,本发明提供一种包含如上文所描述的共聚物或三元共聚物的阻挡涂料组合物。

[0025] 在另一个方面中,本发明提供适于形成包含本发明的共聚物和三元共聚物的包装的气体阻挡膜。

[0026] 本发明的另一方面为较高醇耐受性树脂能够与多种纳米团粒掺合以提供稳定分散液,其目标为进一步改进阻挡特性。此类纳米团粒包括粘土。添加纳米团粒通过增强扩散剂的迂曲路径来提高阻挡性能。

[0027] 在一个优选实施例中,在具有或不具有纳米分散液的情况下,经由柔版印刷或凹版印刷方法在线施加本发明的阻挡涂层以提供具有阻挡特性的快速干燥涂布系统。通过添加添加剂,例如交联反应剂,能够进一步改进涂料组合物,从而改进如防潮性的特性。

附图说明

[0028] 无

具体实施方式

[0029] 聚乙烯醇聚合物常用于气体阻挡涂料组合物中。如醇的水和共溶剂中的气体阻挡性能和溶解度取决于水解度和分子量。

[0030] 对于高速印刷和涂层,需要在含有水的溶剂和共溶剂,如醇中制备聚乙烯醇。优选使用更高量醇来促进快速蒸发溶剂,且因此提高印刷期间的涂层干燥速度。然而,具有较高水解度的常规聚乙烯醇仅当水/共溶剂含有约最多50%醇时为可溶性的。醇中的溶解度能够通过使水解度降低到低于90%来改进。提高聚乙烯醇主链上的乙烯含量也显示改进醇耐受性,尽管程度有限。将乙烯含量提高到大于20mol%降低氧气阻挡性能,且溶液适用期极有限。

[0031] 具有较高水解度的聚乙烯醇对于气体阻挡性能来说为优选的。具有较高水解度,如大于96%的聚乙烯醇显示良好阻挡特性,尽管在低于90%下水解气体阻挡特性快速降低。高度水解聚乙烯醇的主链上羟基之间的氢键结减小自由体积,同时提高氧气和二氧化碳的迂曲路径,从而改进阻挡特性。当聚乙烯醇较少水解时,部分水解聚乙酸乙烯酯中的残余乙酸酯基团为基本上疏水性的且减弱分子间和分子内氢键结。因此,需要更高水解度以使气体阻挡性能最佳化。

[0032] 然而,完全水解聚乙烯醇具有有限的醇耐受性,高达溶剂混合物中的最大约50%醇。需要更高水含量以实现聚合物溶解,且此限制最终应用,其中干燥温度和干燥速度和在线涂布应用可能受影响。降低聚乙烯醇的水解度提高了醇耐受性,但随着水解度降低,气体阻挡特性受损。

[0033] 本发明的共聚物 and 三元共聚物提供优于目前可用的那些的若干优点。举例来说,不需要将涉及需要使用强金属氢化物还原剂的复杂聚合物合成。单体聚合不需要高压或长反应时间。单体不需要活化来实现良好产率或分子量。制备改性树脂涉及显著成本和时间节省。改性共聚物 and 三元共聚物能够分离为干燥树脂或转化成聚合溶液,其中针对所需应用调节粘度。共聚物 and 三元共聚物的合成能够按比例放大。改性聚合物的特性使得其能够耐受较高醇含量。不需要添加剂来改进聚合物的特性,如在存在或不存在纳米团粒的情况下层压结构中的粘合强度。用聚合物制备的组合物能够在粘度无任何显著提高的情况下具有高固体含量。改性聚合物在具有较高醇含量的溶液中且在不同温度范围下,在无胶凝的情况下为稳定的。改性聚合物的溶液能够通过所属领域中已知的技术范围施加。包含改性聚合物的阻挡涂层能够通过凹版印刷或CI柔版印刷技术涂布,针对CI柔版印刷和凹版印刷方法在线操作,从而由于较高醇耐受性改性树脂明显比未改性聚乙烯醇更快干燥的能力而降低时间和成本。包含改性聚合物的经干燥涂料组合物中残留的溶剂正好在调节能限值下(如在EU包装模型中低于600cm²/1kg食品)。能够通过添加添加剂,如交联剂来改进包含改性聚合物的树脂,从而改进如防潮性的特性。包含改性聚合物的树脂能够转化成其自身右侧厚度不同的阻挡膜,其具有溶解于水中的能力。基于改性树脂的阻挡膜能够通过添加添加剂,如制得基于聚乙烯醇的膜的领域中已知的填充剂等进一步改进,扩展潜在应用。

[0034] 尽管使用聚乙烯醇类型结构显示经证实对氧气阻挡特性且为目前多种应用所选的聚合物,全球生产的可商购聚乙烯醇并不耐受高于50%的较高醇水平。本发明提供通过使用聚合物掺合物或添加剂降低的成本。将溶剂混合物中的醇含量提高到大于50%提供良好的溶液稳定性。包含本发明的聚合物的涂料组合物在具有有限干燥能力的印刷机上展现快速干燥性能和经由CI柔版印刷和凹版印刷方法在线印刷的能力。

[0035] 在一个方面中,本发明提供一种共聚物,其包含:

[0036] a) 乙酸乙烯酯;以及

[0037] b) 乙酸异丙烯酯;

[0038] 其中共聚物大于90%水解。

[0039] 在另一个方面中,本发明提供一种三元共聚物,其包含:

[0040] a) 乙酸乙烯酯;

[0041] b) 乙酸异丙烯酯;以及

[0042] c) 至少一种额外可聚合单体;

[0043] 其中三元共聚物大于90%水解。

[0044] 本发明的共聚物和三元共聚物可溶于包含水和低级醇的溶剂混合物中,其中醇量为50%到95%。能够获得含有3%到40%固体的溶液。

[0045] 在另一个方面中,本发明提供一种包含如上文所描述的共聚物或三元共聚物的阻挡涂料组合物。

[0046] 在另一个方面中,本发明提供适于形成包含本发明的共聚物和三元共聚物的包装的气体阻挡膜衬底。

[0047] 本发明的另一方面为较高醇耐受性树脂能够与多种纳米团粒掺合以提供稳定分散液,其目标为进一步改进阻挡特性。此类纳米团粒包括粘土。添加纳米团粒通过增强扩散剂的迂曲路径来提高阻挡性能。

[0048] 在一个优选实施例中,在具有或不具有纳米分散液的情况下,经由柔版印刷或凹版印刷方法在线施加本发明的阻挡涂层以提供具有阻挡特性的快速干燥涂布系统。通过添加添加剂,例如交联反应剂,能够进一步改进涂料组合物,从而改进如防潮性的特性。

[0049] 当施加在厚度 $<0.5\mu\text{m}$ 的干膜处时,在 23°C 和65/0%RH或50/50%RH下 $<20\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ 的氧气透过率(OTR)为优选的。举例来说,OTR为在 23°C 和65/0%RH或50/50%RH下 $<15\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$;或在 23°C 和65/0%RH或50/50%RH下 $<10\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ 。举例来说,通过本发明的阻挡组合物获得当施加在厚度 $<0.5\mu\text{m}$ 的干膜处时,在 23°C 和50%RH下 $<7\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ 的OTR。能够在厚度 $<1\mu\text{m}$ 或 $<0.5\mu\text{m}$ 或 $<0.3\mu\text{m}$ 的干膜处获得良好的氧气阻挡性能。

[0050] 定义

[0051] 在本申请中,除非另外明确陈述,否则单数的使用包括复数。如本文所使用,除非上下文另作明确指示,否则单数形式“一”和“所述”意图也包括复数形式。

[0052] 在本申请案中,除非另外说明,否则使用“或”意味着“和/或”。

[0053] 如本文所使用,术语“包含(comprises和/或comprising)”规定所陈述的特征、整数、步骤、操作、元件和/或组分的存在,但并不排除一或多个其它特征、整数、步骤、操作、元件、组分和/或其群组的存在或添加。此外,就具体实施方式和/或权利要求书中使用术语“包括(includes)”、“具有(having,has,with)”、“构成(composed)”、“包含(comprised)”或

其变化形式的程度而言,此类术语意欲以类似于术语“包含 (comprising)”的方式是包括性的。

[0054] 如本文所使用,范围和量能够表示为“约”某个特定的值或范围。“约”也意欲包括精确的量。因此,“约5%”意味着“约5%”以及“5%”。“约”意味着对于预期应用或目的在典型实验误差内。

[0055] 如本文所使用,术语“涂料”、“涂料组合物”、“阻挡涂料组合物”、“阻挡涂料”和“阻挡组合物”可互换使用。

[0056] 如本文所使用,术语“阻挡膜”是指适合于形成阻碍如氧气或二氧化碳、湿气、蒸气、香气等气体渗透的包装的膜衬底。

[0057] 如本文所使用,术语“树脂”和“改性树脂”是指本发明的共聚物 and 三元共聚物。

[0058] 如本文所使用,术语“共聚物”意味着含有两个或更多个不同单体的聚合物。

[0059] 如本文所使用,术语“三元共聚物”意味着包含三个或多于三个相异单体的共聚物。

[0060] 如本文所使用,在未特定提及“三元共聚物”的情况下使用术语“共聚物”理解为涵盖共聚物 and 三元共聚物两者。

[0061] 在术语“聚合物 (polymer或polymers)”用于指本发明的组合物的情况下,应理解,这些术语是指本发明的共聚物 and/或三元共聚物。

[0062] 如本文所使用,短语“基于乙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯的聚合物”是指使用乙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯作为组分中的至少两种合成的聚合物。其它组分和反应剂可用于合成。

[0063] 如本文所使用,短语“基于乙烯醇和异丙烯醇的聚合物”是指使用乙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯作为组分中的至少两种合成的聚合物的水解形式。其它组分和反应剂可用于合成。

[0064] 在本发明通篇中,除非另外指示,否则所有份数和百分比都按重量计 (按总重量计的wt%或质量%)且所有温度以℃为单位。

[0065] 共聚物 and 三元共聚物

[0066] 本发明的共聚物 and 三元共聚物优选具有至少一种衍生自乙酸异丙烯酯的烯烃以及优选地至少一种衍生自乙酸乙烯酯的单元以及其衍生物。本发明的三元共聚物优选包含其它可聚合单体。这些其它可聚合单体优选以按共聚物组合物的总重量计小于25重量%,更优选小于10重量%,且最优选5重量%或更小使用。举例来说,可以0.5%到25%;或2%到10%;或1%到5%的量包括这些其它可聚合单体。其它可聚合单体包括(但不限于) 乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1,3-丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、顺丁烯二酸酐、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、N-乙烯基-N-甲基甲酰胺、乙烯基乙酰胺、N-乙烯基甲酰胺、N-(羟基甲基)-N-乙烯基甲酰胺丙烯酸羟乙酯、甲基乙烯基酮和二丙酮丙烯酰胺、其混合物等。

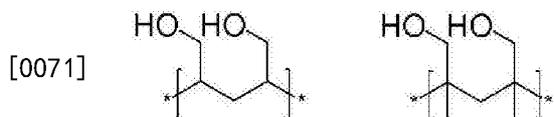
[0067] 在一个优选实施例中,本发明的阻挡涂料组合物是基于聚乙烯醇的完全水解形式。优选地,聚乙烯醇大于90%水解,且更优选大于95%水解。通过减小自由体积,聚乙烯醇固有的氢键结和提高了的结晶度明显降低气体通过涂层的渗透。

[0068] 通常,水为溶解聚乙烯醇的主要溶剂,由于较强分子间和分子内氢键结,在多种其

它所需有机溶剂中显示有限溶解度。聚乙烯醇于水和共溶剂(如醇)中的溶解度取决于水解度和分子量。完全水解聚乙烯醇具有有限醇耐受性,高达溶剂混合物中的最大50%醇。需要更高水含量来实现聚合物的溶解,且此限制最终应用。干燥速度降低,且可能需要更高干燥温度,影响在线涂布应用的性能。

[0069] 存在多种可用的替代物,其可改良聚乙烯醇于醇中的溶解度。举例来说,能够使用具有不同水解度的聚乙烯醇,在主链上保留一定比例的乙酸酯官能基。然而,在低于90%水解下气体阻挡特性可能受损。部分水解聚乙酸乙烯酯中的残余乙酸酯基团为基本上疏水性的且减弱分子间和分子内氢键结,降低气体阻挡特性。

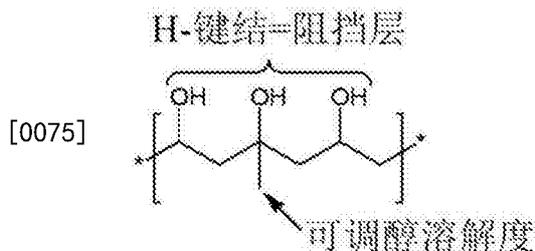
[0070] 已合成聚合物,其解决更高醇耐受性的问题且改进阻挡特性。所述聚合物基于聚乙烯醇,但通过添加额外亚甲基和/或甲基,例如如下文所示的聚烯丙醇和聚甲基烯丙醇而不同。



[0072] 这些聚合物表明良好阻挡特性。举例来说,聚甲基烯丙醇递送极其良好阻挡性能,在小于1 μm 干燥的膜厚度下高达90%相对湿度。这些类型聚合物的关键特征为羟基官能团和主链上的额外亚甲基和/或甲基的存在。在聚合物内保留氢键结对于提供必需阻挡特性为最重要的。额外亚甲基和/或甲基的存在提高这些系统中的醇耐受性。然而,聚烯丙醇和聚甲基烯丙醇为不可普遍得到的,且合成不能够按比例放大。烯丙醇和甲基烯丙醇和其乙酸酯衍生物由于降解链转移而无法有效地聚合。此外,通过强拉电子基团活化双键已有详细记载,且额外修改将提高步骤数目和已昂贵的单体的成本。目前用于合成这些类型均聚物的唯一方法涉及聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸酯的合成。随后通过作为溶剂的N-甲基吗啉中的金属氢化物(如氢化锂铝)来还原均聚物。由于其自燃性质,氢化锂铝难以使用且无法按工业规模使用。替代地,均聚物中的酯基的催化氢化也不成功,这最可能由于聚甲基丙烯酸酯中存在的位阻酯基。

[0073] 这些类型聚合物的关键特征为羟基官能团和主链上的额外亚甲基和/或甲基的存在。在聚合物内保留氢键结对于提供必需阻挡特性为最重要的。额外亚甲基和/或甲基的存在提高这些系统中的醇溶解度。在聚合物内提高氢键结明显降低通过涂层的渗透。

[0074] 如本文中所示,含有异丙烯醇的组合物显示良好溶液稳定性,同时在层压结构内保留阻挡特性和粘合强度。在本发明中,在共聚物或三元共聚物的主链上利用呈异丙烯醇形式的乙酸异丙烯酯以调节聚乙烯醇的性能使得能够合成一系列具有高于预期醇耐受性的共聚物和三元共聚物,同时仍保留阻挡特性和氢键结。



[0076] 最终共聚物或三元共聚物的水解度大于90%,或大于93%,或大于95%,且更优选大于96%,同时由于存在于主链 $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3)$ 上的甲基的存在,仍维持较高醇耐

受性程度。共聚物可溶于含有超过50%醇,优选超过60%,且更优选超过70%醇的溶剂混合物中。

[0077] 基于异丙烯醇的共聚物和三元共聚物模拟聚乙烯醇和乙烯乙基共聚物的结构。乙酸异丙烯酯无法单独在一种氛围下有效地聚合以得到高分子量聚合物。然而,能够合成共聚物和三元共聚物,其具有至少一种衍生自乙酸异丙烯酯的烯烃和至少一种衍生自乙酸乙酯和其其它衍生物的单元以得到高分子量聚合物。

[0078] 通常在20°C到110°C之间的范围内的温度下在惰性氛围下在自由基引发剂存在下进行聚合。适合的自由基引发剂包括(但不限于):偶氮化合物,如2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(环己甲腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)等;过氧化物化合物,如过氧化苯甲酰、2,2-双(叔丁基过氧基)丁烷、叔丁基过氧化氢、环己酮过氧化物、月桂酰基过氧化物等;以及其它已知的催化剂系统。用于制备共聚物和三元共聚物的优选实施例可选自常规技术,如溶液、悬浮液、乳液和本体聚合。本体聚合为制备基于乙酸异丙烯酯的共聚物和三元共聚物的优选技术,且偶氮化合物为优选的自由基引发剂,但还可使用所属领域中已知的其它方法和自由基引发剂。产生较高产率且形成极高纯度产品,其可调适以与其它可相容单体共聚合。

[0079] 本发明描述一种用于制备一系列具有至少一种衍生自乙酸异丙烯酯的烯烃和至少一种衍生自乙酸乙酯的单元的共聚物和三元共聚物以及其衍生物的方法,其能够包括(但不限于)包含乙基和以下实例的共聚物:乙烯、丙烯、1-丁烯、异丁烯、1,3-丁二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯乙烯、丙烯腈、顺丁烯二酸酐、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、甲基乙烯基酮和二丙酮丙烯酰胺等。聚合共聚物或三元共聚物随后能够用例如甲醇稀释且用催化量的碱(如氢氧化钾或氢氧化钠)处理。随后使乙酯基团水解以得到自由羟基。最终产物随后以所属领域中已知的用于合成聚乙烯醇和乙烯乙基共聚物以及其衍生物的常规方式分离。完全水解共聚物或三元共聚物能够分离为干燥树脂或能够用各种醇溶剂混合物稀释,优选地,其中醇量大于50%,更优选大于60%,且最优选大于70%,其中固体含量在3%到40%固体,或3%到30%固体,且优选地3%到25%固体范围内变化,取决于聚合度和应用粘度。

[0080] 并入主链中的异丙烯醇和乙烯醇的摩尔比对于实现所需阻挡特性和较高醇耐受性为重要的,且影响在提高水平的相对湿度下氧气阻挡程度。共聚物和三元共聚物中的异丙烯醇的优选摩尔比为小于80mol%,优选小于50mol%,且更优选小于34mol%。举例来说,异丙烯醇的摩尔比能够为5mol%到80mol%,或10mol%到50mol%,或15mol%到34mol%。异丙烯醇的摩尔比对于在不提高气体渗透的情况下实现50-95%的所需醇耐受性为重要的。完全水解共聚物和三元共聚物可溶于一系列有机溶剂中,如醇,包括异丙醇、乙醇、正丙醇和丁醇;且能够包括添加至多10%酯,更优选至多5%酯,如乙酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丙酯、其组合以及其类似物。相比之下,至多20mol%常规聚乙烯醇和乙烯乙基共聚物视为水溶性聚合物。向水溶液中添加最多约20%到30%的乙醇或丙醇是常见的且提供长期的冷储存稳定性,并有助于增加涂料配制物的干燥速度。在不同分子量下,聚乙烯醇和乙烯乙基共聚物为可用的。基于异丙烯醇的本文所公开的共聚物和三元共聚物能够出人意料地耐受用明显更高水平的低级醇,至多且通常超出50%进行稀释。这一特性能够配制出聚合物固体含量高于常规产品且具有异常高的醇稀释剂水平的涂料。当相比于更多基于更高

分子量等级的现有聚乙烯醇配制物(具有如氧气和二氧化碳阻挡的等效所需特性)施加类似干膜重量时,这些特征中的两者组合以产生更快干燥涂层。结果为快速干燥、高固体含量(气体)阻挡涂层,其适于应用于印刷方法,优选常用的压印柔版印刷印刷机,与印刷墨水结合以单次操作产生适于各种类型包装(例如食品包装)的具有气体阻挡特性的印刷制品。

[0081] 本发明涉及合成基于乙酸异丙烯酯和乙酸乙烯酯的共聚物 and 三元共聚物以及其它可聚合单体。还提供阻挡涂料组合物,其尤其具有隔绝芳香、氧气和其它气体(如二氧化碳和氮气)进入的能力,且其能够充当矿物质油阻挡层,且其可用于为多种材料(尤其食品和药剂剂的包装)涂布和赋予阻挡特性,其中暴露于氧气需要省去或受限制。

[0082] 涂料组合物能够涂布到一系列衬底,例如柔性衬底上,其能够包括但不限于聚乙烯(PE)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、双轴定向聚对苯二甲酸乙二酯、双轴定向聚酰胺、聚乳酸和聚乙醇酸。此外,能够使用用 SiO_x 、 Al_2O_3 处理的衬底和用铝处理的金属化衬底以便改进阻挡性能。另外,定向聚丙烯(OPP)和双轴定向聚丙烯(BOPP)也用作各种类型包装应用,如食品包装中的衬底。这些类型聚烯烃膜通常需要表面处理以提高待涂布表面的表面能。工业上使用的共同处理为通过在空气中使用电晕,其使膜表面氧化。甚至在此类处理之后,可靠的粘着力可能难以实现,尤其对于基于聚乙烯醇和乙烯乙烯基共聚物的涂层。

[0083] 此外,通过在施加本文所描述的阻挡涂料组合物之前进一步提高表面能和改变衬底的表面特征,能够将引物施加到OPP或BOPP以改进粘着力。替代地,粘着促进剂能够直接添加到涂料组合物,典型地在0.1%与2%之间,如小于1.5%或小于1%。适合的粘着促进剂包括(但不限于)以下:聚乙二胺,如巴斯夫(BASF)供应的Lupasols,例如Lupasol WF;有机钛酸盐,如Vertec IA10有机磷酸钛络合物;锆的有机络合物,如乙酰基丙酮酸锆;且还能够使用丙酸酯和柠檬酸二乙酯。在施加到衬底后,涂层能够以单网或多层层压结构部分的形式使用。

[0084] 层压物一般由使用适合的粘着剂胶合在一起的两个或更多个膜组成。此实现最终包装材料中的膜组合,其赋予重要的包装特性,如热密封强度、硬度、气体阻挡等。当涂层或甚至印刷墨水施加到此类结构中的膜中的一个时,重要的是其并不干扰粘着剂的功能,维持较高层压粘合强度。高于1.5牛顿/15mm(N/15mm)宽度层压物的粘合强度视为足够的。如果拉裂层压物所需的力使其撕裂,那么报导在所述位置处记录的最大粘合强度。有时撕裂方向不同,且所记录的粘合强度等于相关层的撕裂强度。膜撕裂指示结合比结构中的板层中的1个或更多个更强,且因此实际层压粘合强度高于测量值。

[0085] 本发明的另一方面为能够使用分散于聚合物溶液中的填充剂或体质颜料在干膜中产生迂曲路径,由此进一步阻碍如氧气和二氧化碳等气体和湿气的通过。典型地,优选使用纵横比在20与30,000之间的粘土矿物质。纵横比为粒子宽度除以粒子厚度。纳米复合材料一般具有小于100nm的厚度。特别优选纵横比大于100的矿物质。适合的纳米填充剂(例如粘土、填充剂和体质颜料)的实例包括高岭石、蒙脱石、蛭石、凹凸棒石、伊利石、膨润土、埃洛石、高岭土、云母、硅藻土和漂白土、煅烧硅酸铝、水合硅酸铝、硅酸镁铝、硅酸钠和硅酸镁以及分层双重氢氧化物。市售的适合材料的实例是Cloisite Na^+ (购自阿尔塔纳毕克(Altana BYK))和Bentone ND(购自海名斯公司(Elementis))。其中,粘土,尤其蒙脱石粘土为优选的,且纳米颗粒状粘土为最优选的。这些颗粒通常分散于具有低级醇的水性混合物中。举例来说,异丙醇、乙醇或正丙醇为典型的共溶剂。需要水的存在以确保粘土保持剥离

且完全分散,而无絮凝。然而,粘土,如Cloisite 30B,可购自阿尔塔纳毕克(添加剂公司),其在粘土表面上具有季铵有机改性反应剂,可分散于纯醇中,而不需要添加水作为共溶剂。通过用季铵有机改性剂交换表面钠抗衡离子制备Cloisite 30B(开始为Na⁺蒙脱石)且在醇中展现较高剥离程度,而不需要水作为共溶剂以使分散液稳定化。此使得本文所描述的涂料组合物能够在最终组合物中含有更高水平有机溶剂。一系列用有机表面活性剂(如铵、磷和其它类型的阳离子有机改性剂)改性的基于蒙脱石、蛭石、蒙脱石、云母以及其类似物的改性粘土能够明显改进总有机溶剂含量,从而改进干燥特性,同时维持阻挡特性。改性纳米填充剂能够通过所属领域的技术人员已知的方法制备。

[0086] 还能够将交联反应剂添加到组合物中以改进阻挡性能,且当较高相对湿度条件占优势时,此为尤其恰当的。在添加适合的交联剂的情况下,含有本发明的共聚物或三元共聚物的组合物宜提供优良阻挡特性,其中所得涂料能够在干燥后100%交联。交联剂的存在赋予改进的防潮性和在多种包装制品,如用于潮湿和/或冷却的食品包装产品的层压物、封盖或小袋等中的扩展的应用。交联剂的实例包括(但不限于)以下:氨基塑料,如三聚氰胺甲醛和脲甲醛(如塞梅尔(Cymel) 385、327、323、328供应的(Allnex) 湛新;以及INEOS供应的MF920);乙二醛和其它二醛,如戊二醛。在涂布之前,溶胶凝胶化学方法还能够用于交联共聚物 and 三元共聚物以改进在较高相对湿度下的阻挡特性。溶胶凝胶交联剂的实例包括(但不限于)正硅酸四甲酯、甲基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、[3-(二乙氨基)丙基]三甲氧基硅烷、异丁基(三甲氧基)硅烷、N-丙基三乙氧基硅烷、正硅酸四丙酯、三乙氧基(辛基)硅烷、三乙氧基苯基硅烷、三乙氧基乙氧基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、三甲氧基苯基硅烷等。

[0087] 为了催化交联反应,适当时,将涂料组合物的pH调节到略微酸性值,优选小于7,且更优选小于5,以确保有效交联。本发明中采用的适合的催化剂的实例的非限制性清单包括无机催化剂,如氯化铵、硫酸铵、硝酸、硫酸、盐酸、亚磷酸、过磷酸等;有机酸,如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、羊油酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸等;有机酸,如聚丙烯酸、聚丙烯酸共马来酸、聚苯乙烯磺酸等。

[0088] 本发明的共聚物 and 三元共聚物优选具有45°C到95°C的玻璃化转变温度(Tg)。聚合物的玻璃化转变温度为当聚合物从坚硬和玻璃态变成柔软和柔性(加热时)和相反(冷却时)时的温度。

[0089] 本发明依赖于共聚物 or 三元共聚物中存在的乙烯醇和异丙烯醇两者的存在。这些类型多羟基聚合物对纤维素材料的极佳粘着能力使其适用作粘着剂和涂布材料,对溶剂、油和油脂具有较高抗性。可商购聚乙烯醇和乙烯乙氧基共聚物的耐化学性和物理特性产生较宽工业用途,如纺织上浆、粘着剂、乳液聚合的保护性胶体、纤维、聚(乙烯基丁缩醛)的生产以及纸上浆。这些类型聚合物的主要用途和应用经由团粒共挤压或来自聚乙烯醇的水溶液。因此,聚乙烯醇已广泛用于食品包装和药品包装的阻挡应用中,其中氧气和其它气体进入减少。

[0090] 本发明描述阻挡涂层和用于合成阻挡组合物,耐受较高水平作为共稀释剂的醇,优选大于50%醇的方法。还公开一种基于所述发明配制涂料的方法,且在市售印刷机上印刷组合物的能力表明其作为高速较高醇耐受性基于异丙烯基共乙烯醇的涂料组合物的有效用途。本发明的共聚物 and 三元共聚物组合物优选具有至少一种衍生自乙酸异丙烯酯的烯

烃以及至少一种衍生自乙酸乙烯酯的单元以及其衍生物。溶液包含水和醇掺合物中的共聚物或三元共聚物,其中醇含量大于50%,当涂布时为多种应用提供阻挡涂层。越来越多的应用需要共溶剂,如醇。多种涂料应用需要如异丙醇、乙醇和正丙醇的挥发性溶剂以使如凹版印刷和柔版印刷的某些涂布方法以大于100m/min的速度操作。常规聚乙烯醇水溶液在涂布应用中以较慢的速度和较高干燥温度操作以确保涂层在接下来的涂布应用之前干燥。共聚物与直链聚乙烯醇聚合物相比,由于聚乙烯醇主链上存在乙烯,乙烯基提供更大醇耐受性。然而,在共聚物中提高乙烯含量以改进醇耐受性的缺点为气体阻挡性能降低,且短期稳定性在较高醇溶解力下受到限制。基于水和醇的共溶剂的溶液显示约3-6个月的短期冷(约1°C到6°C)储存稳定性。当在室温下或在低温下静置较长时间段时,这些溶液的粘度随时间的推移而逐渐地增加,且流动性最终消失,产生凝胶。

[0091] 因此,粘度增加能够指示胶凝情况。已知粘度增加取决于多种因素,例如使乙酸乙烯酯聚合的溶剂和温度,最终影响溶液随时间的稳定性。胶凝的动态响应更多地取决于聚乙烯醇的结晶性,且这能够通过如共聚单体和1,2-二醇键联等不规则结构的存在以及通过立构规整度和分支效应来延迟,但通常以气体阻挡特性为代价。聚乙烯醇或结构的规则性影响刚性、结晶且在所述结构内具有长程有序,或其为柔性、非晶形的且具有长程无序的程度。对于阻挡应用,聚乙烯醇的结晶度为必需的。

[0092] 典型地,基于聚乙烯醇且具有大于或等于50%的醇含量的阻挡涂层,其稳定至多4个月且更久不可用。本发明提供含有大于或等于50%醇的基于聚乙烯醇和异丙醇的阻挡涂料,且其稳定至多4个月或更久。

[0093] 本发明和实例表明,在具有和不具有填充剂的情况下,能够获得气体阻挡特性,其中基于异丙醇的共聚物和三元共聚物包括于阻挡涂料组合物中,其中异丙醇的摩尔比小于80mol%。优选地,异丙醇的摩尔比小于40mol%,且最优选小于34mol%。

[0094] 有利的是,包含本发明的共聚物和三元共聚物的最终树脂具有20-2000的聚合度。基于异丙醇和聚乙烯醇的共聚物和三元共聚物显著溶解于具有共溶剂,通常水的醇中,其中醇含量为50%或更大,且在室温下提供稳定溶液。具有50%或更大的较高醇含量的聚乙烯醇和共聚物能够进一步用填充剂改进以赋予气体穿透的迂曲路径。未公布基于大于95%水解且醇含量大于或等于50%的完全水解聚乙烯醇(其为存储稳定)的阻挡涂层的实例。

[0095] 包含本发明的共聚物和三元共聚物的组合物优选具有3mPas到5mPas的粘度,当在布洛克菲尔德粘度计(Brookfield viscometer)上在20°C下量测4%溶液时。举例来说,组合物具有3.5mPas到4.5mPas,或3.1mPas到4mPas,或3mPas到3.2mPas的粘度。

[0096] 未水解共聚物和三元共聚物典型地具有10,000到300,000Da的分子量分布。本发明的完全水解共聚物和三元共聚物的分子量分布优选小于150,000Da,更优选小于100,000Da,或小于50,000Da,或小于20,000Da,且最优选小于14,000Da,使用常规和三重检测凝胶渗透色谱法测定。举例来说,完全水解共聚物和三元共聚物能够具有5,000到150,000Da,或10,000到100,000Da,或10,000到50,000Da,或10,000到20,000Da的分子量。

[0097] 共聚物和三元共聚物优选显著溶解于典型地包含醇和共溶剂(如水)的溶剂中,其中醇含量为50%或更大,且在室温下提供稳定溶液。具有50%或更大的较高醇含量的共聚物和三元共聚物能够进一步用填充剂改进以赋予涂料中的气体、香味和矿物油的迂曲路

径。除了纳米团粒之外,还能够添加交联剂以改进涂层性能,如阻挡和防潮性。本发明的特征为将填充剂的水基分散液与醇掺合以确保共聚物 and 三元共聚物溶液(即,涂料)的总体醇含量具有50%或更大的总体醇含量的能力。

[0098] 另外,经由用于制得基于聚乙烯醇的膜的领域中已知的方法,包含本发明的共聚物和三元共聚物的改性树脂能够制成阻挡膜衬底。在某些实施例中,这些阻挡膜能够为水可溶的。具有阻挡特性的膜能够用于水可溶应用中,且全球对水可溶膜用途已有提高。水可溶膜能够用于应用中,如清洁剂、农业化学、化学肥料、染料、水下水道添加剂、矿物添加剂、混凝土添加剂、摄影化学物质、园艺化学物质等的包装。此类应用能够包括蔬菜籽、其它植物籽、衣物、食品、医院中的洗衣袋的包装以及需要水可溶膜的其它用途。

[0099] 实例

[0100] 以下实例说明本发明的特定方面,且并不打算在任何方面限制本发明的范围且不应作此解释。

[0101] 测试方法:

[0102] 测量水解度

[0103] 通过FTIR,使用通过OMNIC软件控制的尼科勒特(Nicolet) 5700FTIR光谱仪来测量水解度。4000到400 cm^{-1} 范围中的膨胀光谱用于测量若干因素,如在约3400 cm^{-1} 处的较宽强伸缩振动谱带、在约1300 cm^{-1} 处的OH弯曲以及在1100 cm^{-1} 处的CO拉伸(偶合到C-C),这归因于具有4 cm^{-1} 的频谱分辨率的仲醇。任何未水解乙酸酯基团能够通过约1700 cm^{-1} 处羰基伸缩的存在检测到。各光谱为32次扫描的平均值的结果。溶液样品的FTIR分析典型地使用KBr圆盘进行,将样品放到KBr圆盘上逐渐干燥,且随后测量FTIR。

[0104] 分子量

[0105] 使用气体渗透色谱法(GPC)三重检测和常规GPC来测定样品的分子量。在过滤之前,经由0.45 μm 针筒过滤器,在THF中制备样品持续24小时。具有浓度校准曲线(RI、UV、ELSD)和较窄/较宽/整合的校准曲线的常规GPC由匹配分子量参考标准和材料构成。

[0106] 玻璃化转变温度(Tg)

[0107] 首先将样品加热到300 $^{\circ}\text{C}$ 以查看其热特征曲线和检查分解温度。基于此,随后使用针对样品特异性地研发的加热-冷却-再加热方法分析样品。将样品称取到标准铝DSC盘中,卷曲,且随后使用以下加热-冷却-再加热DSC温度程序加热。在第一加热次冷却曲线中,且随后在更高温度下在第二次加热期间,在溶剂蒸发之后可见Tg。在第二次加热期间测量Tg以及阶跃变化量值,其涉及存在的非晶形材料的量。玻璃过渡的量值和后续再结晶在冷却后的任何熔融吸热的不存在将暗示样品为主要非晶形的。

[0108] 非挥发性含量%(NVC%)

[0109] 将大约1g涂料添加到皮氏培养皿(petri dish)中,且将实际重量记录到两位小数。随后将皮氏培养皿放置于电加热风扇辅助烘箱中,在150 $^{\circ}\text{C}$ 下持续30分钟。随后将样品冷却到室温且再称取。NVC%计算如下:

[0110] $\text{NVC}\% = \text{干燥涂料的最终重量(克)} \div \text{潮湿涂料的初始重量(克)} \times 100$

[0111] 残余溶剂的气相色谱顶部空间分析

[0112] 残余溶剂的气相色谱法顶部空间分析测量如下:通过将阻挡组合物涂布到PET衬底上制备样品。各印刷的100 cm^2 样品供应在22ml顶部空间小瓶中。通过将200 μl 各有机溶剂

用移液管移到10ml A级量瓶中制备校准标准物。此随后经稀释以用纯级丙酮标志。顶部空间校准小瓶通过使用微毛细管添加已知体积的校准标准物制备。

[0113] 顶部空间条件:使用不透气注入器的CTC自动化采样器,培育温度设定在120℃下,培育时间为15分钟。注入器温度设定在120℃下。使用500 μ L/min的注入速度和1ml的注入体积。

[0114] GC/MS条件设定如下:管柱HP-VOC 30m \times 0.2mm ID \times 1.18 μ m与注入器PTV CT-分路一起使用,其中注入器温度为200℃,且分流为20ml/min。采用MS四极,其中扫描范围为2-260m/z且扫描速度为4次扫描/秒。结果表示为mg/m²。

[0115] 粘度

[0116] 使用布洛克菲尔德DV-II+Pro粘度计,在20℃下测量粘度。在溶液中以4%固体制备共聚物和三元共聚物。使用LV2轴,且以60rpm的剪切速率测试样品。粘度报导为mPas。

[0117] 储存稳定性

[0118] 在23℃下,使用(塞塔(Seta))赞恩杯(Zahn cup)2号测量涂料溶液的初始粘度。初始粘度视为应用粘度。将100g涂料溶液放置于紧密地密封的玻璃罐中,放于设定在4℃下的冷冻机中。定期(每4-5天)取出样品且测量其粘度。粘度或外观和均匀性改变视为负面因素,如粘度提高到超过25秒(针对凹版印刷)和超过30秒(针对柔版印刷方法)。无可见相分离为优选的。无大于14FTU的溶液混浊(单元混浊度;查看以下方法的溶解度测试)为优选的。

[0119] 溶解度测试

[0120] 制备包含具有增加量的乙醇和共溶剂(如水)的10%固体的溶液(表2)。逐渐增加乙醇含量,且使用汉纳(Hanna)HI-93703浊度计测量混浊度。将红外光(红外LED)射束传送通过含有待测量的样品的小瓶。传感器(硅光电池)相对于光的方向呈90°放置,检测由样品中存在的未溶解的粒子所散射的光的量。微处理器将读数转化成FTU值。浑浊度报导为福尔马肼(Formazin)浑浊度单元(FTU)。在具有80%乙醇的10%固体下,无可见相分离和无大于14FTU(单元混浊度)的溶液的混浊视为溶解度合格。

[0121] 氧气透过率(OTR)

[0122] 当施加到聚酯膜上时,在Mocon Oxtran 2/21气体渗透率测试仪上,在23℃及65/0%相对湿度下测定涂料的氧气透过率(OTR)。此条件表示干燥食品包装的标准测试方案。这意味着渗透的气体(O₂)被调整到65%RH(在23℃下)且载气(100%N₂)被调整到0%RH(在23℃下)。另外,同样在23℃和50/50%相对湿度条件下评估Mocon Oxtran 2/21气体渗透率测试仪。

[0123] 使用的衬底为新近电晕放电处理的12微米PET膜(Mylar 800或Melinex S(来自杜邦公司(DuPont)))。涂料用0号K-长条(RK印刷公司(ex.RK Print)),输送约4微米的湿膜厚度施加且在温热的空气流中干燥(实验室印刷是用吹风机干燥)。

[0124] 同样评估基于PET-阻挡涂层-粘着剂-PE结构的层压物的OTR。

[0125] 干燥速度(实验室测试)

[0126] 使用0号K bar(由RK印刷涂料英国有限公司(RK Print Coat UK Ltd.)制造)将涂料溶液施加到新近用电晕处理的12微米的Melinex S衬底上。使用0号K bar以每平方米约4克湿膜重量施加涂料。在产生涂料膜之后立即启动秒表,且以5秒的时间间隔通过触摸检查

涂料的表面,直到感觉涂料变干,且潮湿涂料不会转移到指尖或有明显粘性,此时,记录下达到此情形所花费的时间。

[0127] 干燥速度(威德霍尔公司(Windmoeller&Holscher) Soloflex印刷机测试)

[0128] 在市售威德霍尔(6色共同压印) Soloflex柔版印刷机上评估涂料实例。泵送所评估的涂料以印刷单元一和最后一个印刷单元(6号)的典型的包装墨水(Solimax,太阳化学公司(Sun Chemical Inc.)供应的基于硝化纤维素溶剂的墨水)。印刷机的干燥空气温度设定在60℃且将新近电晕处理的Melinex S从馈带卷(feed reel)馈送到松卷机(delivery reel)。逐渐增加印刷机的速度,直到6号单元中的包装墨水不再令人满意地转移到自1号单元施加的涂料时为止。此时,停止测试且记录下在即将出现较差转移时达到的速度。当印刷机达到最大速度,而不存在问题时,将包装墨水从6号单元取出并放入5号单元中,以此方式继续试验,直到达到无法适当地转移的速度。速度越高(以m/min度量)且印刷单元的数量越少,指示更快的干燥实例。

[0129] 粘着力

[0130] 使用DRG 1112聚丙烯胶带测量粘着力。将一条25mm宽胶带紧紧按压到相关衬底上的干燥涂层样品上,且以多种方法去除。首先通过极快地以在自身上180度向后拉动胶带。其次通过以90度抖掉胶带,且最终重复第一测试,但速度极慢(例如20mm/min)。结果报导为保持粘附到衬底的涂料百分比(%)。如果涂料通过所有测试,那么能够记录单一结果,即100%。

[0131] 层压粘合强度

[0132] 通过将涂料施加到聚酯膜的经处理的侧面制备层压物。将粘着剂施加在干燥涂层顶部上,随后层压到30μm厚聚(乙烯)膜的经处理的侧面上。所使用带粘着剂由汉高(Henkel)供应,标记为LIOFOL UR39662和UR6055,且根据制造商的说明书制备且施加以便实现4.32gsm的最终干膜重量。随后在25℃下储存所述层压物14天以确保异氰酸酯基粘着剂完全固化。在JJ Lloyd LRX张力计上,使用30mm/min的十字头速度在‘T型’剥离分离条件下测量粘合强度。层压物样品为15mm宽且结果以每15mm牛顿(克力)(N/15mm)给出。

[0133] 斯贝凯(Specac)阻挡测试

[0134] 涂料印刷在PET 12μm膜衬底上。将干膜样品(10cm²)放置于斯贝凯测试仪中,其中样品的经涂布的侧面面向相反侧面(即,未经印刷)PET膜。施加十五吨压力持续24小时,且随后膜剥离开。随后以肉眼检验膜的印刷涂料损伤和印刷涂料转移到PET衬底的相反未经印刷的侧面。按照0%到100%转移的等级评定结果。优选的阳性结果指定为0%,即,无涂料转移到未经涂布的膜的相反侧面。对于具有纳米填充剂或不具有纳米填充剂的涂料来说,在涂布有本发明的阻挡涂料的衬底中未观测到转移。

[0135] 巴氏灭菌测试(Pasteurization Test)

[0136] 基于PET-阻挡涂层-粘着剂-PE层压结构制备小袋且使用热封机,使用PE作为热密封层密封。小袋随后放置于一烧杯85℃下的水中45分钟。如果小袋在PET-PE层之间并不分层且透明层压物中未出现可见气泡,那么给出“通过”评定。

[0137] 24小时水浸测试

[0138] 将涂料样品涂布到所需衬底(即,PET)上且用粘着剂层压到PE。随后使用RDSM HSE-3实验室热封机将层压物转化成小袋。热密封颌设定在150℃下,持续1秒停留时间,在

50psi下。制备含有100%相对湿度以模拟潮湿食品的小袋。随后将小袋放置于一桶自来水中,确保小袋完全沉浸,且静置24小时以判断是否发生分层。分层典型地经由在经涂布的PET衬底与PE之间水的进入进行。无可观测的分层被评定为“通过”。

[0139] 基于改性树脂的阻挡膜

[0140] 干燥共聚物实例3的40%水溶液(参见表1),且制备9 μm 和130 μm 厚的薄膜。使用三丰(Mitutoyo)测微计测量膜厚度。

[0141] 基于改性树脂的阻挡膜的冷水溶解度

[0142] 通过使2 cm^2 膜样品溶解于8cc冷水中来测试阻挡膜的冷水溶解度。在不搅拌(静态)的情况下,使样品沉浸于水中,或沉浸于水中且搅拌(搅动)溶液。记录样品溶解所消耗的时间。

[0143] 实例A1. 制备基于乙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯的共聚物实例1到9

[0144] 向反应器中添加27.63g(0.276摩尔)乙酸异丙烯酯和55.1g(0.64摩尔)乙酸乙烯酯,且随后在室温下用氮气净化容器30分钟。随后在氮气覆盖层下添加0.209g(1.27×10^{-3} 摩尔)2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且随后将反应器加热到80 $^{\circ}\text{C}$ 且在所述温度下搅拌2小时。然后,在氮气覆盖层下添加0.066g(4×10^{-4} 摩尔)2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且在80 $^{\circ}\text{C}$ 下在搅拌下持续加热额外4小时。最终,在氮气覆盖层下添加0.145g(8.8×10^{-4} 摩尔)2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且在80 $^{\circ}\text{C}$ 下在搅拌下持续加热另外2小时。在此聚合阶段的产率大于80%,且除在50 $^{\circ}\text{C}$ 下施加真空40分钟以去除任何挥发物外不需要纯化或分离。此时,乙酸酯共聚物能够冷却到室温,其中将形成高粘性或透明固体树脂,或紧接着用于下一步骤。向41.21份乙酸酯共聚物中添加58.3份甲醇且在70 $^{\circ}\text{C}$ 下加热容器直到形成均匀溶液为止且开始搅拌。随后在搅拌下,在70 $^{\circ}\text{C}$ 下,历经30分钟将0.49份氢氧化钠分批添加到反应器中直到乙酸酯基团完全水解为止。定期获取样品且通过FTIR分析以确保乙酸酯基团完全消耗以释放羟基。最终完全水解共聚物随后以所属领域中已知的常规方式分离。用甲醇,且随后丙酮从最终产物洗涤残余单体、催化剂、引发剂副产物和低分子量衍生物。最终完全水解产物随后在烘箱中干燥以得到共聚物实例4。

[0145] 除了如表1中所示改变乙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯的量以外,以类似方式制得共聚物实例1到3和5到9。

[0146] 在用于其预期应用的所需固体和粘度下,由此制备的共聚物能够转化成具有醇和水的溶液作为共溶剂。针对如凹版印刷的应用,能够获得3%到40%或6%到30%的典型的固体,其中在23 $^{\circ}\text{C}$ 下应用粘度为19到25秒赞恩杯2,且针对柔版印刷,其中在23 $^{\circ}\text{C}$ 下典型的应用粘度不超过30秒赞恩杯2。针对如下文所示的测试制备含有10%固体的溶液。

[0147] 表1. 配制基于乙酸乙烯酯和乙酸异丙烯酯的共聚物

[0148]

共聚物实例编号	乙酸乙烯酯 g (摩尔)	乙酸异丙烯酯 g (摩尔)	聚乙酸乙烯酯-共-乙酸异丙烯酯产率 (%)	聚乙烯醇-共-异丙烯醇产率 (%)	最终共聚物的水解度 (%)
1	85.2 (0.99)	27.63 (0.276)	91	81	98.4
2	74.9 (0.87)	27.63 (0.276)	83	86	97.3
3	65.4 (0.76)	27.63 (0.276)	93	82	99.1
4	55.1 (0.64)	27.63 (0.276)	79	81	98.8
5	44.8 (0.52)	27.63 (0.276)	76	82	97.7
6	35.3 (0.41)	27.63 (0.276)	81	90	99.5
7	27.5 (0.32)	27.63 (0.276)	78	84	98.3
8	23.8 (0.276)	27.63 (0.276)	81	85	97.6
9	13.8 (0.16)	27.63 (0.276)	59	92	98.1

[0149] 在无长加热时间的情况下和在低于90℃的温度下共聚物相对容易地溶解(可商购聚乙烯醇和乙烯乙烯基共聚物典型地需要在高于90℃的温度下的较长加热时间)。共聚物溶液显示具有提高的醇耐受性的良好溶解度(参见表2a)。在涂料干燥后形成0.4μm厚干膜。未指示阻挡,且在多种衬底上粘着力也极好(数据未示出)。

[0150] 实例A2. 共聚物实例1到6的溶解度和氧气透过率

[0151] 使共聚物实例1到6溶解于含有不同量醇的水溶液中,如表2a中所示。使实例1到6溶解于提高的乙醇含量中,其中在10%固体下水作为共溶剂。随着乙酸乙烯酯摩尔比降低,乙酸异丙烯酯含量提高,且暗示尽管羟基含量保持相同(完全水解),由于共聚物内异丙烯醇的主链上额外甲基的存在,醇耐受性提高。因此,80%的乙醇含量为可实现的。

[0152] 表2a. 共聚物实例1到6的溶解度

[0153]

在10%固体下的 EtOH:H ₂ O	共聚物实例编号 (异丙烯醇含量 mol%)					
	1 (21.8)	2 (24.1)	3 (26.6)	4 (30.0)	5 (34.6)	6 (40.0)
54:36	√	√	√	√	√	√
58:32	√	√	√	√	√	√
61:29	√	√	√	√	√	√
63:27	√	√	√	√	√	√
65:35	X	√	√	√	√	√
67.5:32.5	X	√	√	√	√	√
70:30	X	√	√	√	√	√
75:25	X	√	√	√	√	√
80:20	X	X	√	√	√	√

[0154] √ = 溶解度合格; X = 溶解度不合格-参见溶解度测试方法

[0155] 表2a显示,随着共聚物中的异丙烯醇含量的量提高,醇溶解度提高。如表2a中可见,异丙烯醇含量大于26mol%的共聚物实例3到6可溶于含有80%乙醇的水溶液中。

[0156] 以4gsm的膜重量,使用0号K-长条,将含有50%醇的水溶液和10%固体实例1到6共聚物中的每一种涂布到PET上。如上文所描述测量氧气透过率,其中相对湿度为65/0%或50/50%。结果显示于表2b中。

[0157] 表2b. 共聚物实例1到6的氧气透过率

共聚物实例编号	异丙醇含量 (mol%)	OTR cc/m ² /天 4 gsm 潮湿 单网	
		65/0% RH	50/50% RH
[0158] 1	21.8	3.1	11.6
2	24.1	3.9	10.4
3	26.6	2.73	14.3
4	30	3.14	16
5	34.6	6.3	18.7
6	40	5.7	14

[0159] 表2b中的结果显示基于乙酸乙烯酯和乙酸异丙酯的共聚物实例1到6显示极好的氧气阻挡特性。

[0160] 实例A3. 共聚物实例1到6的分子量和玻璃化转变温度 (T_g)

[0161] 使用通过两种常规和三重GPC方法测定的气体渗透色谱法 (GPC) 测量未水解共聚物实例1到6的数目平均分子量 (M_n) 和重量平均分子量 (M_w)。分散性“D”经计算为M_w/M_n。由于乙酸酯基团转化成羟基, 完全水解共聚物的分子量将变小(约一半)。如上文所描述测量完全水解共聚物实例1到6的玻璃化转变温度 (T_g)。结果在下表3中示出。

[0162] 表3. 共聚物实例1到6的分子量和T_g

[0163]

共聚物实例 编号	常规 GPC 未水解乙酸酯共 聚物			三重 GPC 未水解乙酸酯共 聚物			T _g 完全水解共 聚物
	M _n	M _w	D	M _n	M _w	D	°C
1	75,612	185,120	2.4	81,803	220,583	2.7	70.6
2	55,691	116,221	2.1	74,042	132,250	1.8	68.85
3	44,436	94,025	2.1	52,099	97,843	1.9	73.9
4	40,170	81,499	2.0	41,365	86,057	2.1	73.5
5	40,685	75,956	1.9	44,331	81,740	1.8	78.42
6	27,503	54,270	2.0	34,377	57,014	1.7	73.1

[0164] 表3显示共聚物实例1到6在未水解共聚物的分子量的所需范围内。玻璃化转变温度在市售聚乙烯醇和乙烯基共聚合物的典型的预期范围内。聚合物的玻璃化转变温度为当聚合物从坚硬和玻璃态变成柔软和柔性(加热时)和相反(冷却时)时的温度。玻璃化转变温度为以特定温度在表3中给出,且分子量分布将具有作用。完全水解共聚物显示的玻璃化转变温度在预期区域中。此类共聚物显示优良抗粘连性、抗刮擦性和抗滥用性以及形成适于涂料应用的树脂的良好膜一般所需的特性。

[0165] 实例A4. 含有共聚物实例1到5和纳米填充剂的阻挡涂料组合物

[0166] 通过添加纳米填充剂,例如剥离膨润土进一步改性完全水解共聚物实例1到5。配制物显示为以下表4中的实例10到14。粘土由南方粘土公司供应(Cloisite Na⁺),但还能够使用其它纳米填充剂。须小心确保存在校正量的醇,以致在每一种情况下不会使溶液或粘土分散液不稳定。在威德霍尔公司6色Soloflex共同压印柔版印刷机上比较所选粘土复合物配制物与比较实例34中的市售聚乙烯醇。比较实例34表示可商购产品,SunBar Gen 1.1(组合的部分A[SX011]和B[SX012])。将涂料以4gsm湿重施加到新近电晕处理的Mylar800PET上,在50°C下干燥。如上文所描述测量层压粘合强度和OTR。结果显示于表4中。

[0167] 表4. 具有粘土的基于共聚物实例1到5的涂料组合物

[0168]

	10 (共聚物实例 1)	11 (共聚物实例 2)	12 (共聚物实例 3)	13 (共聚物实例 4)	14 (共聚物实例 5)
共聚物	5	5	5	5	5
EtOH	57.7	58.9	57.7	57.7	58.9
H ₂ O	35.15	33.95	35.15	35.15	33.95
Cloisite Na ⁺	2.15	2.15	2.15	2.15	2.15
总计	100	100	100	100	100
粘合剂:填充剂	2.32:1	2.32:1	2.32:1	2.32:1	2.32:1
固体%	7.15	7.15	7.15	7.15	7.15
层压粘合强度	1.8 N 膜撕裂	1.9 N 膜撕裂	1.8 N 膜撕裂	2.5 N 膜撕裂	5.4 N 膜撕裂
OTR 65/0% RH PET: PE	6	3.6	5.5	3.9	3.49
OTR 50/50% RH PET: PE	5.1	2.9	2.7	2.9	2.23

[0169] OTR报导为在23℃下的cc/m²/天;层压粘合强度为N/15mm。

[0170] 添加纳米填充剂提高阻挡性能,如表4与表2的OTR数据比较所示。如上文所描述,高于1.5N/mm宽度层压物的层压粘合强度为优选的。表4中的结果显示层压粘合强度在优选的范围中且不合格一般归因于膜撕裂。膜撕裂指示结合比结构中的板层中的一个或多个更强,且因此实际层压粘合强度高于测量值。

[0171] 实例A5.含有共聚物实例3和4和额外共聚物的阻挡涂料组合物

[0172] 将一种或多种其它共聚物添加到阻挡涂料组合物中进一步提高阻挡性能。在所属领域中众所周知,将如聚甲基丙烯酸或聚丙烯酸的聚酸添加到聚乙烯醇提高在较高相对湿度下聚乙烯醇的阻挡性能。当涂料或膜干燥时施加足够热量时,阻挡特性的改进能够通过氢键结相互作用或经由交联反应促进。

[0173] 将聚丙烯酸酯共聚物索科兰(Sokalan) CP13S(来自巴斯夫)添加到包含共聚物实例3和4的阻挡涂料组合物中以分别得到实例15和16。测量实例15和16中的每一个的层压粘合强度和氧气透过率。配制物和测试结果显示于表5中。“FT”指示膜在层压物层分离之前撕裂。

[0174] 表5.包含共聚物实例3和4、粘土和索科兰CP13S的阻挡涂料组合物

[0175]

	15(共聚物:实例3表1)	16(共聚物:实例4表1)
共聚物	4.48	4.83
EtOH	55.6	55.32
H ₂ O	36.47	36.3
Cloisite	2.03	2.02
索科兰CP13S	1.42	1.53
总计	100	100
粘合剂:填充剂	2.91:1	314:1
固体%	7.93	8.38
层压粘合强度	5N FT	3.2N FT

OTR 65/0%RH	0.93	0.91
OTR 50/50%RH	1.09	1.2

[0176] OTR报导为 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$

[0177] 上述表5中的结果显示将额外共聚物添加到阻挡涂料组合物中甚至进一步提高阻挡性能以使得氧气透过率在50/50%RH下和在65/0%RH下小于 $2\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$,其中干燥膜厚度小于 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0178] 实例A6.含有共聚物实例3和各种粘土的阻挡涂料组合物

[0179] 能够使用其它粘土,例如膨润土粘土,如国峰工业(Kunimine Industries)制造的蒙脱石(Kunipia)。在50/50%RH和65/0%RH下,在 $0.3\mu\text{m}$ 的干膜厚度下能够获得小于 $1\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$ 的良好阻挡性能,同时在大于50%的最终组合物中维持高水平醇。用分散于醇中的铵有机改性剂改性的经改性蒙脱石G粘土也显示极好阻挡特性,其中醇含量大于70%。如上文所描述测量氧气透过率。配制物和测试结果显示于以下表6中。

[0180] 表6.含有各种粘土的阻挡涂料组合物

[0181]

	17	18
共聚物(实例3表1)	4.26	3.96
EtOH	58.2	79.34
H ₂ O	30.27	13.3
蒙脱石G4	1.9	-
蒙脱石G改性粘土		2.15
索科兰CP13S	5.37	1.25
总计	100	100
粘合剂:填充剂	2.94:1	1.84:1
固体%	7.5	7.36
OTR 65/0%RH	0.76	2.14
OTR 50/50%RH	0.55	1.66

[0182] OTR报导为 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{天}$

[0183] 表6中的结果表明其它类型的粘土不仅能够与基于异丙醇和乙烯醇的共聚物一起使用,且归因于涂料组合物中的更高水平醇,分散于醇中的改性粘土也显示极佳相容性、良好阻挡特性和改进的干燥性能。含有大于50%醇的本发明的阻挡涂层的干燥时间一般比基于含有至多30%醇的常规聚乙烯醇的阻挡涂层快3到4倍。

[0184] 实例A7.包含共聚物实例3、粘土和交联剂的阻挡涂料组合物

[0185] 能够通过获取较高醇耐受性共聚物组合物和添加交联剂,如三聚氰胺甲醛(来自湛新(Allnex)的塞梅尔XW3106)进一步扩大本发明的范围。如表7中所示制备实例19和20。阻挡涂料组合物实例19和20的氧气透过率显示于表7中。

[0186] 表7.具有交联剂(塞梅尔XW3106)阻挡涂层配制物

		19	20
	共聚物 (实例 3 表 1)	4.15	2.82
	DI H ₂ O	33.48	38.35
	EtOH	58.56	54.7
	Cloisite	1.8	2.5
[0187]	XW3106	0.42	0.56
	H ₂ SO ₄	0.25	0.17
	索科兰 CP13S	1.34	0.9
	总计	100	100
	固体	7.71	6.78
	粘合剂:填充剂	3.28:1	1.71:1
	OTR 50/50%	4.9	3.24
[0188]	OTR 65/0%	6.24	6.54
	24 小时水浸测试	通过	通过

[0189] OTR报导为cc/m²/天

[0190] 表7中的结果显示包含本发明的共聚物、粘土和交联剂的阻挡涂料组合物显示极好阻挡特性。另外,防潮性提高,且基于PET-涂层-粘着剂-PE层压结构制备的小袋(其中PE为热可密封层)能够经受住超过24小时沉浸于水中,而PET-PE层不会因水进入而剥离。

[0191] 实例A8. 包含共聚物实例3和溶胶凝胶交联剂的阻挡涂料组合物

[0192] 也已发现溶胶凝胶交联剂在未添加纳米团粒的情况下改进天然共聚物的阻挡性能。制备包含共聚物实例3和各种量的溶胶凝胶交联剂原硅酸四乙酯 (TEOS) 的阻挡涂料组合物。测量阻挡涂料组合物的氧气透过率。配制物和测试结果显示于以下表8中。

[0193] 表8. 含有TEOS的阻挡涂料组合物

[0194]

	21 (共聚物: 实例 3 表 1)	22 (共聚物: 实例 3 表 1)	23 (共聚物: 实例 3 表 1)
共聚物	8.5	8.3	8.13
EtOH	69.51	67.94	66.43
H ₂ O	14.67	14.3	13.99
盐酸	0.37	0.36	0.35
TEOS	7.5	9.1	12.5
总计	100.55	100	101.4
NV %	9.44	10.03	10.46
实例 3 (表 1) :TEOS	1.13:1	0.91:1	0.65:1
OTR 50/50% RH 吹风机	5.45	4.25	4.37
OTR 50/50% RH 70°C 持续 1 分钟	5	1.66	1.63

[0195] OTR报导为cc/m²/天

[0196] 表8中的结果确认添加TEOS使共聚物实例3的气体穿透率降低几乎3,从14.3cc/m²/天降低到5cc/m²/天,而在常规干燥之后不需要粘土。此外,通过使经涂布膜曝露于70°C

加热一分钟,氧气透过率进一步降低。在不使用粘土的情况下阻挡性能的此类改进意指需要时能够施加较柔性膜。要求更大柔韧性的一个实例用于热成型应用。在这些情况下,能够将涂料施加到预先形成的制品或膜挤压物,且随后在高温下在纵向和交叉方向上拉伸。此需要与含有粘土的涂料可能的情况相比明显更高的柔韧性。

[0197] 实例A9.乙酰乙酸酯改性共聚物

[0198] 聚乙烯醇的主链羟基官能团能够与不同类型反应剂反应。在制备例如乙酰乙酸酯改性聚乙烯醇的情况下,使主链羟基与2,2,6-三甲基-4H-1,3-二氧杂环己烯-4-酮、双烯酮或乙酰乙酸叔丁酯反应。

[0199] 根据以下表9中的配制物,制备基于共聚物实例3的乙酰乙酸酯改性树脂。使改性树脂在高温下溶解于DMF或DMSO中,且随后乙酰乙酸叔丁酯与酸催化剂,如乙酸一起添加,且反应3小时。根据聚乙烯醇纯化的领域中已知的方法分离树脂,且干燥。

[0200] 表9.经由酸催化反应制备乙酰乙酸酯改性树脂

实验编号	实例3(表1)克	乙酰乙酸叔丁酯克	产率%
24	50	2	100%
25	50	5	100%
26	50	8	100%
27	50	10	100%
28	50	12	100%
29	50	15	100%
30	50	20	100%

[0202] 实例A10.乙酰乙酸酯改性树脂的可交联配制物

[0203] 乙酰乙酸酯改性树脂能够随后进行与胺,如己二酸二酰肼和代表聚乙烯醇共乙烯基胺的Ultiloc 5003、5002和5001的一系列交联反应。使这些类型交联反应尤其受关注的为其为无甲醛交联反应。这些类型交联反应的另一特征为其能够用封端胺进行。其随后能够在某些条件,如水损失下去封端,释放自由胺,其随后能够与乙酰乙酸酯官能基反应。后者为尤其所需的,因为其能够提高溶液的存放期,防止提前的胶凝或不受控制的反应。根据表10中的配方制备可交联树脂。使用乙酰乙酸酯官能化共聚物27到30制备层压物。基于PET-涂层-粘着剂-PE制备层压物且如表10中所示进行测试。

[0204] 表10.基于乙酰乙酸酯改性树脂、基于共聚物实例3的可交联配制物

实验编号	27 表 9	28 表 9	29 表 9	30 表 9
实例 3, 表 1	9.36	9.06	8.52	8.52
EtOH	65.52	63.42	59.64	59.64
H ₂ O	18.72	18.12	17.04	17.04
[0205] 7%水溶液己二酸二酰肼	9.8	9.4	14.8	14.8
总计	100	100	100	100
稳定性时数	8	8	8	8
OTR 50% RH	6	6.8	8.1	9.7
24 小时水浸	通过	通过	通过	通过
巴氏灭菌测试	通过	通过	通过	通过

[0206] 如表10中所示,用树脂制备的层压物展现良好阻挡特性、粘度稳定性、防水性和巴氏灭菌耐性。

[0207] 实例B. 制备基于乙酸乙烯酯、乙酸异丙烯酯和丙烯酸羟乙酯的三元共聚物

[0208] 向反应器中添加27.6g (0.276摩尔) 乙酸异丙烯酯、55g (0.639摩尔) 乙酸乙烯酯和5g (0.043摩尔) 丙烯酸羟乙酯,且随后在室温下用氮气净化容器30分钟。随后在氮气覆盖层下添加0.209g (1.27×10^{-3} 摩尔) 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且随后将反应器加热到80℃且持续搅拌2小时。随后,在氮气覆盖层下添加0.066g (4×10^{-4} 摩尔) 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且在80℃下在搅拌下持续加热额外4小时。最终,在氮气覆盖层下添加0.145g (8.8×10^{-4} 摩尔) 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且在80℃下在搅拌下持续加热另外2小时。在此聚合阶段的产率大于70%,且除在50℃下施加真空40分钟以去除任何挥发物外不需要纯化或分离。乙酸酯三元共聚物能够冷却到室温,其中将形成高粘性或透明固体树脂或紧接着用于下一步骤。向40.43份乙酸酯三元共聚物中添加59.26份甲醇且在70℃下加热容器直到形成均匀溶液为止且开始搅拌。随后在搅拌下,在70℃下,历经30分钟将0.31份氢氧化钠分批添加到反应器中直到乙酸酯基团完全水解为止。定期获取样品且通过FTIR分析以确保乙酸酯基团完全消耗以释放羟基。最终完全水解三元共聚物随后以所属领域中已知的常规方式分离。用甲醇,且随后丙酮从最终产物洗涤残余单体、催化剂、引发剂副产物和低分子量衍生物。最终完全水解产物随后在烘箱中干燥以获得三元共聚物实例B。在用于其预期应用的所需固体和粘度下,由此制备的三元共聚物能够转化成具有醇和水的溶液作为共溶剂。

[0209] 实例C. 制备基于乙酸乙烯酯、乙酸异丙烯酯和甲基乙烯基酮的三元共聚物

[0210] 向反应器中添加27.6g (0.276摩尔) 乙酸异丙烯酯、55g (0.639摩尔) 乙酸乙烯酯和4.98g (0.071摩尔) 丙烯酸羟乙酯,且随后在室温下用氮气净化容器30分钟。随后,在氮气覆盖层下添加0.209g (1.27×10^{-3} 摩尔) 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且随后将反应器加热到80℃且持续搅拌2小时。随后,在氮气覆盖层下添加0.066g (4×10^{-4} 摩尔) 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且在80℃下在搅拌下持续加热额外4小时。最终,在氮气覆盖层下添加0.145g (8.8×10^{-4} 摩尔) 2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)且在80℃下在搅拌下持续加热另外2小时。在此聚合阶段的产率大于65%,且除在50℃下施加真空40分钟以去除任何挥发物外不需要纯化或分离。乙酸酯三元共聚物能够冷却到室温,其中将形成高粘性或透明固体树脂或紧接着用于下一步骤。向39.88份乙酸酯三元共聚物中添加59.8份甲醇且在70℃下加热容器直到形成均匀溶液为止且开始搅拌。随后在搅拌下,在70℃下,历经30分钟将0.32份氢氧化钠分批添

加到反应器中直到乙酸酯基团完全水解为止。定期获取样品且通过IR分析以确保乙酸酯基团完全消耗以释放羟基。最终完全水解三元共聚物随后以所属领域中已知的常规方式分离。用甲醇,且随后丙酮从最终产物洗涤残余单体、催化剂、引发剂副产物和低分子量衍生物。最终完全水解产物随后在烘箱中干燥以产生三元共聚物实例C。在用于其预期应用的所需固体和粘度下,由此制备的三元共聚物能够转化成具有醇和水的溶液作为共溶剂。

[0211] 实例D. 包含三元共聚物实例B和C的阻挡涂料组合物

[0212] 使用三元共聚物实例B和C制备阻挡涂料组合物以获得实例31到33。如上文所描述测量阻挡涂料组合物的氧气透过率。配制物和测试结果显示于以下表11中。

[0213] 表11. 包含三元共聚物实例B和C的阻挡涂料组合物

[0214]

	31	32	33
三元共聚物 (实例 B)	9.22	-	-
三元共聚物 (实例 C)	-	20	10
EtOH	51.85	52.7	72.07
H ₂ O	38.93	27.3	13.65
Cloisite	-	-	-
蒙脱石 G 改性粘土	-	-	4.28
总计	100	100	100

[0215]

粘合剂:填充剂	-	-	2.34:1
固体%	9.22	20	14.28
OTR 65/0% RH	2.8	1.52	3.04
OTR 50/50% RH	4.3	3.56	2.4

[0216] OTR报导为cc/m²/天

[0217] 基于丙烯酸羟乙酯(实例B)和甲基乙烯基酮(实例C)的两个三元共聚物分别表明三元共聚物能够转化成氧气透过率小于7cc/m²/天且醇含量大于50%的涂料组合物(表11)。结果显示包含乙酸乙烯酯、乙酸异丙烯酯和额外(共)聚合物的三元共聚物提供具有良好阻挡性能的阻挡涂层。在三元共聚物主链上反应性官能基(如伯羟基或羰基官能基)的存在提供经由分子间或分子内反应的交联反应的进一步范围。

[0218] 实例E. 包含EtOH溶液中的共聚物实例3的阻挡涂料组合物与可商购涂料组合物的比较

[0219] 为了进一步扩展本发明的范围,制备实例3(表1)且转化成作为主要稀释剂的75%乙醇中的涂料溶液。向其中添加cloisite分散液,在最终配制物(实例35)中提供总体60.24%的醇含量。在市售威德霍尔Soloflex(6色共同压印)柔版印刷机上评估基于市售聚乙醇醇的比较实例34和实例编号35(实例3表1)。配方显示于以下表12中。

[0220] 表12. 在市售威德霍尔(6色共同压印)Soloflex柔版印刷机上操作阻挡涂料组合物

	34 比较实例	35 (实例3表1)
[0221] 共聚物(实例3表1)	-	4.07
索科兰 CP13S	-	1.29
DI H ₂ O	-	32.50
EtOH	-	60.24
Cloisite	-	1.9
总计	100	100
固体	6.1	7.26
粘合剂:填充剂	2.28:1	2.82:1
总醇含量	30	60.24

[0222] 在威德霍尔(6色共同压印) Soloflex柔版印刷机上以不断增加的速度将阻挡涂料组合物、比较实例34和本发明实例35印刷在PET衬底上。如上文所描述评估干燥性能(即,干燥速度)。当无额外墨水在线印刷时,且再次当与阻挡涂料组合物一起在线印刷墨水时,测试阻挡涂料组合物的干燥性能。评估新共聚物的阻挡性能。小于6cc/m²/天的氧气透过率为优选的,且在65/0%和50/50%RH下在干膜厚度<0.3μm的情况下小于2cc/m²/天为更优选的。如上文所描述测试涂层对PET衬底的粘着力。制备PET-涂层-粘着剂-PE的层压结构,且测试层压物的OTR。测试结果显示于以下表13中。

[0223] 表13.实例35和比较实例34的性能

[0224]

	实例34(比较性)	实例35
醇含量%	30	60.24
温度℃	43-46	43-46
无墨水的印刷机速度(m/min)	80	160
单独印刷机印刷膜的粘着力%	>95	>95
单元Solimax	5	5
具有Solimax的印刷机速度(m/min)	25	130-140
5分钟后单独印刷膜的粘着力%	>95	>95
干燥膜厚度(μm)	0.197	0.259
OTR 50/50%RH(PET:PE层压物)	<2	<2
OTR 65/0%RH(PET:PE层压物)	1.2	0.9

[0225] 表13中的结果显示阻挡涂料组合物实例35以160m/min的印刷机速度干燥,确证当无墨水在线印刷时,基于乙烯醇和异丙醇的共聚物中存在的额外醇明显提高干燥性能,且印刷机能够以160m/min的其最大速度操作。包含市售聚乙烯醇(比较实例34)的阻挡涂料能够仅以80m/min的最大速度操作以实现阻挡涂料的足够干燥。当在线施加墨水后,比较实例34不能够有效地操作,且印刷机速度降低到25m/min。相反地,当在线施加墨水时,实例35仍能够以130到140m/min操作。考虑到威德霍尔(6色共同压印) Soloflex柔版印刷机的有限干燥能力,结果为极令人印象深刻的。此外,将在线施加墨水的单元从单元5改变到单元3仍允许在线印刷实例35,即使单元之间的距离缩短且干燥变得越来越重要(数据未示出)。

[0226] 表13结果确认,在市售印刷机上操作的组合物实例35显示在Solimax墨水

(Solimax为太阳化学公司供应的基于硝化纤维素类溶剂的凹版印刷墨水的注册商标名)的印刷机速度和在线可印刷性方面改进干燥性能。组合物中的额外醇含量并不影响最终印刷品质。印刷膜在PET衬底上具有极佳粘着力。基于PET-涂层-粘着剂-PE的层压结构具有良好阻挡性能。

[0227] 结果指示,当用基于硝化纤维素(NC)的墨水(套印)在线印刷涂料时,具有较高醇含量的基于异丙醇和乙烯醇的共聚物的干燥时间比比较实例34快5倍(实例34的25m/min与实例35的140m/min)(表13)。

[0228] 实例F.阻挡涂料组合物实例35和比较实例34中的留存溶剂

[0229] 使用顶部空间气相色谱法(HS-GC)分析比较实例34和实例35的留存溶剂。结果显示于表14(表示为mg/m²)中。

[0230] 表14.实例28和比较实例27中的留存溶剂

	空白膜	未经印刷的 PET膜	比较实例 27	实例 28
[0231] 甲醇 (mg/m ²)	0.0	0.0	0.0	0.0
乙醇 (mg/m ²)	0.0	0.1	0.3	1.3
正丙醇 (mg/m ²)	0.0	0.0	0.1	0.0
乙酸乙酯 (mg/m ²)	0.0	0.2	0.1	0.1
乙氧基丙醇 (mg/m ²)	0.0	0.0	0.0	0.0
总计 (mg/m ²)	0.0	0.3	0.5	1.4

[0232] 表14中的结果显示,留存溶剂远低于特定迁移限值(典型地总共<10mg/m²,针对食品包装应用),且在印刷机的干燥条件下有效地去除增加的醇。

[0233] 实例G.仅由共聚物实例3制备的阻挡膜

[0234] 仅基于改性树脂(即,共聚物实例3)制备基于共聚物实例3的膜(参见表1),其中膜厚度为9μm和130μm。随后获取面积为2cm²的膜样品且放置于8cc冷水中。评估膜以查看在搅动和不搅动的情况下其溶解速度以确认其适于需要具有阻挡特性的水可溶膜的应用中。结果显示于表15中。

[0235] 表15.由共聚物实例3制备的干燥阻挡膜的水溶性

实例 3 干膜厚度 (μm)	在 8 cc 冷 H ₂ O 中溶解所花费的时间 (秒*)	
	搅动	静态
[0236] 9	<60	120
130	<180	<480

[0237] *溶解所花费的时间表示100%溶解

[0238] 表15中的结果指示尽管改性树脂显示高达80%的良好醇溶解度,也保留聚乙烯醇的特性。基于改性树脂的阻挡膜显示良好水溶性,且在搅动和不搅动的情况下易于溶解。

[0239] 已详细地描述本发明,包括其优选实施例。然而,应了解,所属领域的技术人员在考量本发明之后,可以对本发明作出修改和/或改进,这些修改和/或改进在本发明的范围和精神内。