(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101528873 B
(45)授权公告日 2013.04.24

(21)申请号 200780038688.0
(22)申请日 2007.10.15
(30)优先权数据
60/829,638 2006.10.16 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.04.16
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2007/081401 2007.10.15
(87)PCT申请的公布数据
WO2008/048932 EN 2008.04.24
(73)专利权人 威士伯采购公司
地址 美国明尼苏达州
(72)发明人 杰弗里·涅德斯特
(74)专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限责任公司 11258
代理人 李剑 南霆
(51)Int.Cl.
C09D 167/00(2006.01)
(56)对比文件
US 4643925 A,1987.02.17, 实施例 1-12,表 II,III,说明书第5栏第41行至第15栏第44行.
US 4643925 A,1987.02.17, 实施例 1-12,表 II,III,说明书第5栏第41行至第15栏第44行.
CN 1218491 A,1999.06.02, 全文.
CN 1503730 A,2004.06.09, 全文.
审查员 詹红彬

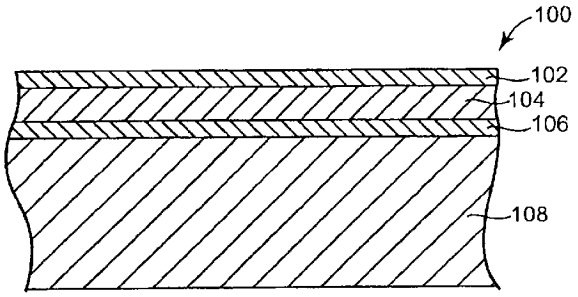
权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54)发明名称

涂布方法和制品

(57)摘要

通过固态聚合可增长的热塑性聚合物与至少一种不同的热塑性聚合物或与有机颗粒填料或无机颗粒填料共混。使所述共混物进行固态聚合，从而获得至少一个物理性质或化学性质与固态聚合以前的共混物的性质不同的改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物。对基材涂布被所述改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物的粘合层。所述改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物还可以与熔融粘度类似于所述改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物的一层热塑性挤出聚合物共挤出，并被涂敷到基材上，从而形成粘合涂层。



CN 101528873 B

1. 一种为基材涂布粘合涂层的方法，所述方法包括：

a) 提供通过固态聚合可增长的热塑性聚合物；

b) 将所述热塑性聚合物与至少一种不同的通过固态聚合不可增长的热塑性聚合物熔融共混；

c) 使所述聚合物共混物进行固态聚合，从而获得至少一个物理性质或化学性质与固态聚合以前的聚合物共混物的性质不同的改性的聚合物合金；并且

d) 将所述基材涂布所述改性的聚合物合金的粘合层。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括缩合聚合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括醇酸树脂。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括聚酯。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯，所述改性的聚合物合金的熔融粘度高于固态聚合以前的聚合物共混物的熔融粘度。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述改性的聚合物合金在约 200-300℃的温度下和约 50-5001/s 的剪切速率下的熔融粘度与所述不同的通过固态聚合不可增长的热塑性聚合物相差在约 ±15％之内。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物和所述不同的热塑性聚合物共混前未被干燥。

8. 如权利要求 1 所述的方法，还包括在固态聚合以前使所述聚合物共混物成粒。

9. 一种为基材涂敷多层粘合涂层的方法，所述方法包括：

a) 提供其熔融粘度在选定温度和挤出速率下具有特定数值的第一热塑性聚合物；

b) 提供通过固态聚合可增长的第二热塑性聚合物，所述第二热塑性聚合物在所述选定温度和挤出速率下的熔融粘度与所述特定数值足够不同，使得所述第一热塑性聚合物和所述第二热塑性聚合物在所述选定的温度下不能共挤出；

c) 将所述第二热塑性聚合物与至少一种不同的热塑性聚合物熔融共混；

d) 使所述聚合物共混物进行固态聚合，从而获得其熔融粘度在所述选定温度和挤出速率下足够接近所述特定数值的改性的聚合物合金，使得所述改性的聚合物合金与所述第一热塑性聚合物可以共挤出；并且

e) 在所述基材上以所述选定温度共挤出所述改性的聚合物合金层以及所述第一热塑性聚合物层，从而形成粘合涂层。

10. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括缩合聚合物。

11. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括醇酸树脂。

12. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述不同的热塑性聚合物通过固态聚合可增长。

13. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述不同的热塑性聚合物通过固态聚合不可增长。

14. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括聚酯，所述不同的热塑性聚合物包括共聚酯。

15. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述可增长的热塑性聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯，所述不同的热塑性聚合物包括共聚酯，所述改性的聚合物合金的熔融粘度高于固

态聚合以前的聚合物共混物的熔融粘度。

16. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述改性的聚合物合金在约 200-300℃的温度下和约 50-5001/s 的剪切速率下的熔融粘度与所述第一热塑性聚合物相差在约 ±15％之内。

17. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述改性的聚合物合金在约 200-300℃的温度下和约 50-5001/s 的剪切速率下的熔融粘度与所述第一热塑性聚合物相差在约 ±5％之内。

18. 如权利要求 9 所述的方法，包括在所述基材上共挤出含有聚对苯二甲酸乙二醇酯和共聚酯的第一层、含有聚对苯二甲酸乙二醇酯的第二层和含有聚对苯二甲酸乙二醇酯和共聚酯的第三层。

19. 如权利要求 9 所述的方法，其中，所述基材包括钢。

20. 一种经涂布的制品，其包括其上粘合一层或多层聚合物层的金属基材，其中，至少一层包括改性的聚合物合金，所述聚合物合金含有通过固态聚合可增长的热塑性聚合物和含有共聚酯的至少一种不同的聚合物，其中，所述改性的聚合物合金已经通过固态聚合增长，并且所述改性的聚合物合金的熔融粘度高于固态聚合以前的聚合物合金的熔融粘度。

21. 如权利要求 20 所述的经涂布的制品，其中，所述热塑性聚合物包括缩合聚合物。

22. 如权利要求 20 所述的经涂布的制品，其中，所述热塑性聚合物包括醇酸树脂。

23. 如权利要求 20 所述的经涂布的制品，其中，所述改性的聚合物合金包括聚酯和共聚酯。

24. 如权利要求 20 所述的经涂布的制品，其中，所述改性的聚合物合金在约 200-300℃的温度下和约 50-5001/s 的剪切速率下的熔融粘度与所述不同的聚合物相差在约 ±15％之内。

25. 如权利要求 20 所述的经涂布的制品，其中，所述基材包括钢，铝、锡或锌。

涂布方法和制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 Niederst 于 2006 年 10 月 16 日递交的题名为“CoatingProcess and Article”的美国临时申请 60/829,638 的优先权，上述专利文献通过引用全文插入此处。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种热塑性涂层。

背景技术

[0004] 有时难以制备各性质间具有适当平衡的热塑性涂层。所述热塑性涂层可能需要一个或多个具有潜在冲突的特征，诸如对底层或其他相邻表面具有适当的粘附性；能够与其他涂层组合物共挤出；疏油性、疏水性、润滑性或其他表面相关性质；储存稳定性；强度、耐冲击性或弹性；耐化学性、耐磨损性或耐候性；低成本；或者具有其他所需性质。有时，单一材料将会满足特定应用，但是单一材料经常不具有所有必需的性质。大多数热塑性材料商品的供应商都注重生产大量产品，可能不愿意或不能提供少量具有客户指定性质的特殊热塑性材料。终端用户为了找到具有独一无二性能属性的热塑性聚合物不得不将两种或多种商业上获得的产品共混在一起，形成多层叠层，添加特定的成分或者采用其他可能耗时耗力的措施以获得所需属性。例如，为了获得可接受的容器涂层，可能需要在邻近容器基材上采用适当容器 - 粘合层以及在邻近最终容器所容物上采用适当保护层，从而来形成多层涂层。除非各层都具有类似的熔融粘度，否则难以采用共挤出设备来共涂敷各层。

发明内容

[0005] 我们发现，可以将不同的聚合物或者将聚合物与填料进行熔融共混，此后使所述共混物进行固态聚合，从而获得改性的聚合物合金或者被填充的聚合物共混物，其一种或多种性质优于聚合物原料的性质、聚合物原料简单共混物的性质或者聚合物原料与填料的共混物的性质。并未受缚于任何理论，固态聚合方法可以使聚合物原料的嵌段或片段重排，从而获得具有独特性质的新的聚合物合金或被填充的聚合物共混物。所得改性的聚合物共混物可以用于制备由商业上获得的热塑性聚合物难以制备的特殊涂层。

[0006] 我们还发现，这种聚合物合金或被填充的聚合物共混物可以用于制造以其它方式通过共挤出难以形成的共挤出多层涂层。以商业上需要的挤出速率成功地进行热塑性聚合物的共挤出很难，除非各单层之间具有类似的熔融粘度，即在选定挤出温度和挤出速率下熔融粘度之间相差在约 ±15％之内。本发明公开的改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物可以与其熔融粘度在选定挤出温度和挤出速率下具有特定数值的热塑性聚合物通过如下进行共挤出：将不同的聚合物或者将聚合物与填料进行熔融共混从而形成熔融粘度低于所述特定数值的共混物；使所述共混物进行固态聚合，从而获得其熔融粘度充分接近所述特定数值的改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物，使得所述改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物与所述热塑性聚合物可以共挤出；然后将所述改性的聚合物合金或

被填充的聚合物共混物与所述热塑性聚合物的各层共挤出到基材上，从而形成粘合涂层。

[0007] 因而，本发明一方面提供了一种为基材涂布粘合涂层的方法，所述方法包括：

[0008] a) 提供通过固态聚合可增长的热塑性聚合物；

[0009] b) 将所述热塑性聚合物与如下组分共混：

[0010] i) 至少一种不同的热塑性聚合物，或

[0011] ii) 有机或无机颗粒填料；

[0012] c) 使所述可增长的热塑性聚合物进行固态聚合，从而获得至少一个物理性质或化学性质与固态聚合以前的共混物的性质不同的改性的聚合物 合金或被填充的聚合物共混物；并且

[0013] d) 将所述基材涂布所述改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物的粘合层。

[0014] 另一方面，本发明提供了一种为基材涂敷粘合多层涂层的方法，所述方法包括：

[0015] a) 提供其熔融粘度在选定温度和挤出速率下具有特定数值的第一热塑性聚合物；

[0016] b) 提供通过固态聚合可增长的第二热塑性聚合物，所述第二热塑性聚合物在所述选定温度和挤出速率下的熔融粘度与所述特定数值足够不同，使得所述第一热塑性聚合物和所述第二热塑性聚合物不能共挤出；

[0017] c) 将所述第二热塑性聚合物与如下共混：

[0018] i) 至少一种不同的热塑性聚合物，或

[0019] ii) 有机或无机颗粒填料；

[0020] d) 使所述第二热塑性聚合物进行固态聚合，从而获得其熔融粘度在所述选定温度和挤出速率下足够接近所述特定数值的改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物，使得所述改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物与所述第一热塑性聚合物可以共挤出；并且

[0021] e) 在所述基材上共挤出所述改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物层以及所述第一热塑性聚合物层，从而形成粘合涂层。

[0022] 本发明另一方面提供了一种经涂布的制品，其包括其上粘合一层或多层聚合物层的基材，其中，至少一层包括含有热塑性聚合物和 (i) 至少一个不同聚合物或 (ii) 有机或无机颗粒填料的改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物，其中，所述热塑性聚合物已经通过固态聚合增长，并且所述共混物的熔融粘度高于固态聚合以前的共混物的熔融粘度。

附图说明

[0023] 图 1 是常规热塑性聚合物和热塑性聚合物共混物在 260℃下的表观剪切粘度 vs 表观剪切速率图，如对比例 1 中采用的。

[0024] 图 2 是常规热塑性聚合物和固态聚合的热塑性聚合物共混物在 260℃ 下的表观剪切粘度 vs 表观剪切速率图，如实施例 1 中采用的。

[0025] 图 3 是两种常规热塑性聚合物在 260℃下的表观剪切粘度 vs 表观剪切速率图，如对比例 2 中采用的。

[0026] 图 4 是图 3 中所示的热塑性聚合物的两种预混共混物在 260℃下的表观剪切粘度

vs 表观剪切速率图。

[0027] 图 5 是图 4 所示的共混物以及所述共混物中的其中一种聚合物在共混物已被固态聚合后在 260℃下的表观剪切粘度 vs 表观剪切速率图，如实施例 2 所采用的。

[0028] 图 6 是被填充的热塑性聚合物以及两种固态聚合的热塑性聚合物共混物在 260℃下的表观剪切粘度 vs 表观剪切速率图，如对比例 3 中所采用的。

[0029] 图 7 是图 6 中所示热塑性材料在被填充的热塑性聚合物已被固态聚合以后在 260℃下的表观剪切粘度 vs 表观剪切速率图。

[0030] 图 8- 图 10 是各种基材上的粘合热塑性涂层的示意性横截面图。

具体实施方式

[0031] 术语“聚合物”包括均聚物、共聚物以及三元和多元聚合物，它们具有无规、嵌段、接枝或其他主链排列方式。短语“不同的聚合物”指这样的聚合物，其主链含有由不同材料构成的排列方式（例如由不同单体构成的聚合物），还指这样的聚合物，其主链包含由同种材料构成的不同排列方式（例如同种单体的无规共聚物和嵌段共聚物）。短语“同种聚合物”指这样的聚合物，其主链含有由同种材料构成的同种排列方式。例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚乙烯 (PE) 的主链含有由不同单体构成的排列方式，因而 PET 和 PE 是不同的聚合物。初始 PET 和回收 PET 是这样的聚合物，它们的主链含有由同种材料构成的同种排列方式，但通常它们的链长和酸值不同。初始 PET 和回收 PET 是同种聚合物。

[0032] 针对基材上的涂层或层使用的术语“粘合”指，如果以直角将涂层从所述基材上剥离下来，那么该涂层将破裂。

[0033] 针对聚合物使用的术语“可增长”指，其重均分子量可以通过固态聚 合提高的聚合物。

[0034] 术语“共混（物）”指将两种或多种聚合物或者将聚合物和有机填料或无机填料组合形成至少在宏观上均匀的混合物的任何过程，并且指上述混合物。术语“熔融共混”指在聚合物共混物中的至少一种聚合物的熔点下或高于熔点下实施的任何共混过程。

[0035] 短语“固态聚合”指通过施加热量促进仍为固体形式的聚合物发生聚合（例如特性粘度增加）的过程。

[0036] 本发明公开的方法包括可增长的热塑性聚合物。可以采用各种可增长的聚合物。具有代表性的可增长的聚合物包括缩合聚合物和加合聚合物，其中优选缩合聚合物。还可以采用使一种或多种酸酐、多元醇和不饱和脂肪酸一起进行反应制成的醇酸聚酯以及使一种或多种多元醇与油进行酯交换制成的醇酸聚酯。具有代表性的脂肪酸包括脱水蓖麻脂肪酸、亚麻脂肪酸、蓖麻油 (ricinoleic) 脂肪酸、大豆脂肪酸等等及其副产物和组合。具有代表性的油包括植物油，诸如卡罗那油 (canola oil)、蓖麻油、脱水蓖麻油、椰油、玉米油、棉花籽油、花生油 (ground nut oil)、亚麻油、花生油 (peanut oil)、ricinene 油、红花油、大豆油、向日葵油、妥尔油、桐油 (rung oil)、核桃油、木油 (wood oil) 等等；动物脂肪，诸如鱼油、猪油、鸡油、牛油等等；及其副产物和组合。其他可增长的聚合物包括聚酯和共聚酯，诸如 PET、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚萘二酸乙二醇酯 (PEN)、聚萘二酸丁二醇酯 (PBN) 以及本领域普通技术人员熟知的酸和二醇形成的其他酯；聚内酯，诸如聚己内酯；聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)；苯乙烯 / 马来酸酐 (SMA)；聚氧亚甲基 (POM)；酮类，诸如聚醚醚酮

(PEEK) 和聚芳基醚酮 (PAEK) ;热塑性氟聚合物 ;聚碳酸酯 (PC) ;聚氨酯 ;聚芳酯 (PAR) ;聚苯氧醚 (PPO) ;聚酰胺,诸如尼龙 6、尼龙 6,6、尼龙 11、尼龙 6,12 和尼龙 12 ;酰亚胺,诸如聚酰亚胺 (PI)、聚醚酰亚胺 (PEI) 和聚酰胺酰亚胺 (PAI) ;聚邻苯二甲酰胺 ;砜类,诸如聚砜 (PSI)、聚芳族砜 (PAS) 和聚醚砜 (PES) ;聚氨基酸 ;聚二甲基硅氧烷 ;其混合物 ;及其对固态聚合不会造成干扰的衍生物 (例如适当取代的聚合物,诸如卤素取代的聚合物)。本发明公开的共 混物还可以包含 (但并非必须包含) 不可增长的聚合物。可以与可增长的聚合物共混的不可增长的聚合物的代表性实例包括,聚烯烃,诸如聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 和聚丁烯 (PB) ;苯乙烯类,诸如聚苯乙烯 (PS)、聚 α - 甲基苯乙烯和苯乙烯 / 丙烯腈 (SAN) ;乙烯类,诸如聚氯乙烯和聚乙烯基萘 (polyvinylnaphthalene PVN) ;及其混合物。可增长的聚合物和不可增长的聚合物的混合物的代表性实例包括酯和烯烃 (例如 PET 和聚乙烯) 的混合物。优选地,在不同的聚合物的共混物中所有的聚合物都是热塑性聚合物,更优选地,在不同的聚合物的共混物中所有的聚合物都是可增长的热塑性聚合物。然而,如果需要可以采用含有热塑性聚合物和非热塑性 (例如热固性) 聚合物的共混物。

[0037] 共混物中所包含的本发明公开的聚合物可以以各种比率组合以及以任何所需次序组合。例如,第一和第二不同的聚合物的共混物可以包含约 99 至约 1 重量%的第一聚合物和约 1 至约 99 重量%的第二聚合物,约 95 至约 5 重量%的第一聚合物和约 5 至约 95 重量%的第二聚合物,约 90 至约 10 重量%的第一聚合物和约 10 至约 90 重量%的第二聚合物或约 80 至约 20 重量%的第一聚合物和约 20 至约 80 重量%的第二聚合物。可以将两种以上 (例如三种或多种,四种或多种或者五种或多种) 的不同的聚合物组合来制成本发明公开的共混物。不同的聚合物通常至少一个或多个物理性质或化学性质不同。具有代表性的这种性质可以包括分子量、密度、玻璃化转变温度 (Tg)、熔融温度 (Tm)、特性粘度 (IV)、熔融粘度 (MV)、熔融指数 (MI)、结晶度、嵌段或片段的排列方式、反应性位点的可用性、与各种气体或液体的反应性、酸值、表面能、疏水性、疏油性、湿气或氧气透过率、透明度、耐热性、耐日光性或耐紫外线性、对包括金属或塑料的基材的粘附性以及可回收性。熔融粘度是特别有用的性质,可以使不同的聚合物的共混物进行固态聚合来改变所述熔融粘度,从而能够在约 200-300℃的温度和约 50-500Pa-s 的剪切速率下由其熔点相差例如大于约 ±50%、大于约 ±10%或大于约 ±5%的不同的聚合物制成所希望的聚合物合金。对于在绝对标度下测定的性质,不同的聚合物的性质可以例如相差约 ±5%、约 ±10%、约 ±15%、约 ±25%、约 ±50%或约 ±100%或更 高。所述不同的聚合物可以为任何常规形式,包括片状、小球、粉末或熔融体。不同的聚合物在被共混前可选被干燥。在一些情况下干燥也可以被有利地避免,从而能够适当的节省加工时间和设备成本。

[0038] 本发明公开的可增长的热塑性聚合物可以替代有机或无机颗粒填料,或者也可以与有机或无机颗粒填料共混。可以采用各种有机填料,包括聚合粒子 (例如聚合纳米粒子)、微米化的有机聚合物 (诸如微米化的聚四氟乙烯)、水凝胶、核壳聚合物体系、带鞘壳的聚合物体系以及本领域技术人员熟知的其他有机填料。可以使用各种无机填料,包括金属氧化物,诸如二氧化钛、二氧化硅、氧化铁、氧化锌、氧化锑和氧化锆 (包括金属氧化物纳米粒子) ;金属硫化物和金属硫酸盐,诸如硫化镉、硫化锌、硫酸钡和锌钡白 (lithopone) ;金属氮化物,诸如氮化硼 ;金属氯氧化物,诸如氯氧化铋 ;土化合物 (earth compound),包括粘土,诸如赭石或棕土 (包括粘土纳米粒子) ;碳酸钙 ;滑石 ;硅灰石 ;和本领域普通技术

人员熟知的其他无机填料。本发明公开的可增长的热塑性聚合物与填料可以以各种比率组合。例如，聚合物和填料的共混物可以包含约 15 至约 99.9 重量％的聚合物和约 85 至约 0.1 重量％的填料，约 30 至约 99.9 重量％的聚合物和约 70 至约 0.1 重量％的填料，或约 50 至约 99.9 重量％的聚合物和约 50 至约 0.1 重量％的填料。作为一个实例，有时罐涂布仪要求着色的薄膜，特别是对于食品包装，在该包装中，光亮的白色暗示了销售与食品相关产品的环境是卫生、清洁的。例如可以通过如下获得适当的白色涂层：将诸如二氧化钛的增白剂添加到其中一个或所有涂层中。为了实现所需光学性质和性能，可能需要较高的颜料含量（例如 40 重量％或更高）。

[0039] 本发明公开的不同的聚合物的共混物或者聚合物和填料的共混物可以含有一种或多种佐剂。具有代表性的佐剂包括表面活性剂、消泡剂、润湿剂、流平剂、pH 调节剂、溶剂、抗菌剂、UV 吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、香料和粘合促进剂。这些佐剂和其他有用的佐剂对本领域普通技术人员来说是明显可见的。

[0040] 可以采用本领域普通技术人员熟知的设备和技术组合本发明公开的共混物。熔融共混是优选的，但不是必需的。希望共混物是均匀的，但是均 相不是必需的。一种用于共混不同的聚合物或者共混聚合物和填料的常规方法是，将各成分在挤出机中，例如在单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中，组合。可以沿着挤出机的长度在一个或多个部位加热所述挤出机，例如将其加热至温度高于共混物中至少一个不同的聚合物的 Tm，优选高于所有不同的聚合物的 Tm。

[0041] 在对共混物进行固态聚合以前，可以细分共混物（例如采用本领域普通技术人员熟知的设备和技术造粒、颗粒化或者制成片状）。如果希望，可以储存所述细分的共混物直到它可以进行固态聚合的时刻，以及如果希望，可以对所述细分的共混物进行可选的中间步骤，例如加热或冷却，以促进结晶。

[0042] 可以采用本领域普通技术人员熟知的设备和技术进行固态聚合。一种常规方式是：将经造粒的共混物置于被加热至温度低于共混物的熔点或者低于其中主要组分的熔点（例如加热至约 150 至约 250℃的温度、约 170 至约 220℃的温度或者约 180 至约 210℃的温度）、具有惰性气氛或非反应性气氛（例如氩气或者氮气）的适当密封容器中足够长的时间，从而得到改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物，其至少一个物理或者化学性质不同于未被改性的共混物。上述时间例如可以为约 2 至约 24 小时，约 5 至约 20 小时或约 8 至约 16 小时。

[0043] 所得改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物可被涂敷到各种刚性或柔性固体上或者经镀覆的基材上，包括钢（例如无锡钢、镀锡钢和镀锌钢）、铝（例如铝板和铝箔）、锡、锌、塑料、木质产品（例如纸、纸板、蜡质纸板、纤维板）、水泥板以及本领域普通技术人员熟知的其他基材。经涂布的基材可用于各种目的，包括用于容器和其他包装材料、建筑材料、交通工具以及本领域普通技术人员熟知的其他目的。经涂布的基材当被如此使用时可能需要满足本领域普通技术人员熟知的各种性能标准。例如，当被用于形成用于鱼（诸如 albacorc 金枪鱼、鲑鱼等）的加衬钢容器时，可能需要对该容器消毒（例如在 1 个大气压和 121℃下暴露于加压蒸汽 90 分钟）并且需要具有可接受的保存期限（例如 12-24 个月）。

[0044] 可以将改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物的单层涂敷到基材 上，从而

得到被涂布的制品，如图8制品80，在所述制品80中，改性的聚合物合金或被填充聚合物的薄层82位于基材84的顶部且粘附到基材84上。在这个说明性实施方式中，基材84是塑料基材，但正如本领域普通技术人员所认识到的，基材84可以由各种材料制成。也可以将多层改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物涂敷到基材上，该多层可以是一层或多层改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物以及一层或多层不同的聚合物。例如，所得被涂布的制品可以如图9中的制品90，在所述制品90中，较厚的未被改性的聚合物层92位于较薄的改性的聚合物合金或被填充的聚合物层94的顶部，而所述层94位于基材96的顶部且粘附到基材96上。所得被涂布的制品也可以如图10中的制品100，在所述制品100中，较薄的改性的聚合物合金或被填充的聚合物层102位于较厚的未被改性的聚合物层104的顶部，而所述层104位于较薄的改性的聚合物合金或被填充的聚合物层106和基材108的顶部。本领域普通技术人员将认识到，其他数量和排列的根据本发明的层也是可行的。在图9和图10中的说明性实施方式中，基材84是塑料基材，但本领域普通技术人员将理解，基材84可以由各种材料制成。被涂布的基材由此可以含有单层、双层、三层、四层、五层或甚至更多的层（例如10层或11层）。聚合物层可以具有各种厚度，例如约1微米至约10毫米的厚度，约1微米至约1毫米的厚度或约1微米至约100微米的厚度。可以依次涂敷各层或者全部一次性涂敷各层。例如，改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物可以连同其熔融粘度在所需挤出温度和挤出速率下足够接近所述改性的聚合物合金或被填充聚合物共混物的熔融粘度的不同的热塑性挤出聚合物一起挤出，结果它们二者可以被同时共挤出。可以采用各种不同的热塑性挤出聚合物，包括上述各种热塑性聚合物。不同的热塑性挤出聚合物可以与改性的聚合物合金或被填充聚合物共混物中的任意聚合物不同或相同。例如，不同的热塑性挤出聚合物可以与二元聚合物合金的两种不同的聚合物中熔融较高的那种相同。

[0045] 在选定挤出温度和挤出速率下，各层之间的熔融粘度相差希望在约±15％、±10％或±5％内。如果共挤出层中一层或多层的熔融粘度以及相应 的流动速率明显不同于其他共挤出层，那么涂敷的涂层可能具有一个或多个膜形成缺陷或膜涂敷缺陷，从而导致较差的外观或性能。我们已经观察到，层粘度数值非常接近匹配的共挤出体系具有更高质量的膜形成性质或膜涂敷性质。当通常商业上可得聚合物用在这种共挤出体系中时，对符合特定粘度要求的材料的选择可能相当受限。因此，现有共挤出体系能够采用的材料层不仅具有非常接近匹配的熔融粘度，而且具有非常类似的其他物理性质和化学性质。这种体系不能提供广泛的性能特征，并且往往更像单一材料的较厚单层，而非形为实际上的多层体系。

[0046] 配制人员还试图通过在特定层中共混多种材料来拓宽共挤出膜的性能性质。这种共混意欲提供一种具有各种在一层中不能实现的化学性质或物理性质的混合物。该层配方可以含有两种或多种材料，通常将它们预先共混（预混），然后加入膜形成设备中，从而得到独特的单层。我们已经观察到，预混可以对共混材料的粘度造成不利影响，这可能是由于机械剪切、热量、水分或预混过程中遇到的其他因素造成的结果。例如，当将两种熔融粘度非常类似的材料进行预混时，所得共混物的熔融粘度可能远远低于起始原料中任意一种的熔融粘度。这种降低的熔融粘度可以显著地限制在一层中使用预混的材料共混物形成共挤出膜的程度。当将聚合物和颗粒填料预混时也可以观察到熔融粘度出现类似降低。

[0047] 本发明所公开的方法能够制备专有的聚合物合金以及被填充的聚合物共聚物，它们具有在商业上提供的产品不可有的性质。所述聚合物合金的一个或多个性质例如在纯原料或其简单共混物中不可能得到，或者优于纯原料或其简单共混物的相应性质。因此，本发明公开的方法允许通过熔融混合方法组合数种原料，从而形成单一的固态粒料，它们可能具有一些终端用户希望在最终产品中具有的性质，但是在上述最终产品中可能还缺少其他性质（例如，适当的熔融流动速率）。采用固态聚合可以改进粒料的性质，从而获得具有更令人满意的总体性质以及与共挤出体系中其他层的相容性更佳的改性的聚合物合金或被填充的聚合物共混物。

[0048] 在以下非限制性实施例中对本发明进行了进一步阐述，其中所述份和百分比都以重量计，除非另有声明。

[0049] 对比例 1

[0050] 共混的第一聚合物和第二聚合物

[0051] 将预先干燥的样品（水分＜ 100ppm，通过 Karl-Fischer 分析）：KOSA™ 1101E 快速结晶的 PET（″ CPET ″，来自 Invista）和 DYNAPOL™P1500HV 部分结晶的共聚酯（来自 Degussa），以 50 ： 50 比组合，在 ZSK 双螺杆挤出机（来自 Wemer & Pfleiderer）混合，并造粒成圆柱粒料。KOSA1101E CPET 是瓶级热塑性聚合物，其特性粘度（IV）为 0.8。其相当坚硬和耐久，但对诸如无锡钢的基材具有相对较低的粘附性。DYNAPOL P1500HV 共聚酯树脂是软质粘性树脂，其对诸如无锡钢的基材具有较好的粘附性但具有远低于 KOSA 1101E CPET 的熔融粘度。

[0052] 采用来自 Conair Corp 的 CONAIR™ 干燥器干燥（水分＜ 100ppm，通过 Karl-Fischer 分析）成粒的共混物，并利用 DYNISCO™ LCR7000 毛细管流变仪分析 260℃下的熔融粘度。还分析干燥的 KOSA 1101 E CPET 参比样品。图 1 示出了参比样品（曲线 1）和共混物（曲线 2）的粘度 vs 剪切曲线。下表 1 比较了参比样品和共混物的熔融流动速率、剪切粘度和对无锡钢的粘附性。采用 0-10 个等级定性地评估粘附性，其中 10 相应于 100％粘附。

[0053] 表 1

[0054] 熔融粘度数据（260℃）

[0055]

	参比（100％ KOSA 1101E CPET；曲线 1）	共混物（50％ KOSA 1101 E CPET/50％ DYNAPOL™ P1500HV；曲线 2）	差异％
熔融流动速率 (g/10min)	6.245	15.951	+155%
粘度（100s^{-1}）	974Pa-s	460Pa-s	-53%
粘度（200s^{-1}）	819Pa-s	414Pa-s	-49%
粘度（500s^{-1}）	611Pa-s	339Pa-s	-45%
粘附性（无锡钢）	7	10	+40%

[0056] 表 1 中的数据表明，在共混物中包含 DYNAPOL P 1500HV 聚合物明 显改善了对无锡钢的粘附性。然而，共混物的熔融粘度显著低于 100％ KOSA PET，并且远远超出了对于可接受共挤出的 ±15％标准。尽管共混物具有提高的粘附性，但其不能用作共挤出多层涂层中与 KOSA PET 层相邻的粘附层。这些商业上可得的材料显然不具有适当的性质，以允许将其用在粘附到无锡钢上的共挤出多层涂层中。

[0057] 实施例 1

[0058] 经过固态聚合的共混的第一聚合物和第二聚合物

[0059] 将对比例 1 中成粒的共混物在 200℃下和约 760mm Hg 的真空下进行固态聚合 16

小时。采用对比例 1 中的方法对所得聚合物合金小球进行干燥并分析其熔融粘度。还分析干燥的 KOSA 1101 E CPET 参比样品。图 2 示出了参比样品（曲线 1）和固态聚合的共混物（曲线 2）的粘度 vs 剪切曲线。下表 2 比较了参比样品和固态聚合的共混物的熔融流动速率、剪切粘度和对无锡钢的粘附性。

[0060] 表 2

[0061] 熔融粘度数据（260℃）

[0062]

	参比（100％ KOSA 1101E CPET；曲线 1）	聚合物合金（50％ KOSA CPET/50％ DYNAPOL™ P1500HV；曲线 2）	差异％
熔融流动速率 (g/10min)	6.245	6.241	-0.10％
粘度（100s^{-1}）	974Pa-s	954Pa-s	-2.1％
粘度（200s^{-1}）	819Pa-s	789Pa-s	-3.7％
粘度（500s^{-1}）	611Pa-s	573Pa-s	-6.2％
粘附性（无锡钢）	7	10	+40％

[0063] 表 2 中的数据表明，对共混物进行固态聚合物保持了对比例 1 中所观测到的对无锡钢粘附性的改善。固态聚合还将所观测到的熔融粘度充分提高至满足可接受共挤出的熔融粘度标准。

[0064] 对比例 2

[0065] 三层共挤出体系

[0066] 将样品：KOSA 1101E CPET（对比例 1 中所用的 0.8dl/g IV 聚酯）和 EASTAR™ 6763 二醇改性的 PET（" PETG"，得自 Eastman Chemical Co. 的 0.78dl/g IV 共聚酯）干燥至通过 Karl-Fischer 分析水分值为约 50ppm，并在 260℃下测定熔融粘度。结果列在图 3 中，其示出了 KOSA 1101 ECPET（曲线 1）和 EASTAR™ 6763PETG（曲线 2）的粘度 vs 剪切曲线。基于熔融粘度测量结果，猜测由任意一种材料形成的各层或含有两种材料的共混物的各层在特定温度和剪切速率下都具有足够类似的熔融粘度，从而它们能够共挤出。制备以下表 3 中所示的配制品以检测上述假设。

[0067] 表 3

[0068]

层	厚度	配方
顶层	4μm	75％ KOSA 1101E CPET+25％ EASTAR™ 6763
中间层	12μm	100％ KOSA 1101E CPET
底层	4μm	25％ KOSA 1101E CPET+75％ EASTAR™ 6763

[0069] 通过如下预混顶层和底层配制品：将干燥的 KOSA 1101E CPET 和 EASTAR™ 6763 PETG 聚合物的小球在 265-280℃下加入商用 75mm 双螺杆挤出机中。使所得挤出的聚合物共混物形成小球，使其结晶，并干燥至水分值小于 50ppm（通过 Karl-Fischer 分析），然后在 260℃下测定熔融粘度。结果列在图 4 中，其示出了 100％ KOSA 1101E CPET 中间层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 1），75％ KOSA H01E CPET+25％ EASTAR 6763 PETG 顶层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 2）和 25％ KOSA 1101E CPET+75％ EASTAR 6763 PETG 顶层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 3）。数据表明，在预混过程中顶层和底层的熔融粘度出现非常明显的降低，并且预混的顶层和底层的熔融粘度远远低于 KOSA H01E CPET 中间层的熔融粘度。很难对这三层实施成功的共挤出而不会出现膜形成缺陷或涂敷缺陷。

[0070] 实施例 2

[0071] 具有固态聚合的中间层的三层共挤出体系

[0072] 采用实施例 1 的方法，将对比例 2 中成粒的预混共混物在 200℃下和约 760mm Hg 的真空下进行固态聚合 12 小时。在 260℃下测定所得的固态聚合的聚合物合金的熔融粘度。结果列在图 5 中，其示出了 100％ KOSA 1101E CPET 中间层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 1），固态聚合的 75％ KOSA H01E CPET+25％ EASTAR 6763PETG 顶层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 3）和固态聚合的 25％ KOSA 1101E CPET+75％ EASTAR 6763PETG 顶层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 2）。数据表明，固态聚合的顶层共混物和底层共混物的熔融粘度与 KOSA 1101E CPET 中间层的熔融粘度非常匹配，因而同时共挤出所有三层应当成功。将所有三层共挤出在连续的无锡钢卷上证实了这一点。将被涂布的钢制成浅冲鱼罐 (shallow drawn fish cans)，其中共挤出层形成内部涂层。用该鱼罐包装粉红鲑鱼或 albacore 金枪鱼，在 121℃下消毒 90 分钟，储存在 38℃酷热空间内 18 个月，然后打开以评估所述涂层性能。作为比较，对采用 Valspar Inc. 的商用罐头涂层配制品涂布的罐头进行类似评估。采用 0-100％等级来评估涂层粘附性，其中等级 100％指粘附性未出现视觉上的损失。还目测评估是否出现变色、雾浊以及黑色硫化物。结果列在以下表 4 和表 5 中。

[0073] 表 4

[0074] 粉色鲑鱼包装

[0075]

涂层变量	商用涂层	实施例 2 共挤出涂层
粘附性		
底部侧壁	100％	100％
中间侧壁	100％	100％
顶部侧壁	100％	100％
变色		
底部侧壁	无	无
中间侧壁	无	无
顶部侧壁	无	无
雾浊		
底部侧壁	无	无
中间侧壁	无	无
顶部侧壁	无	无
黑色硫化物形成 / 场所	无 / 无	无 / 无

[0076] 表 5

[0077] Albacore 金枪鱼包装

[0078]

涂层变量	商用涂层	实施例 2 共挤出涂层
粘附性		
底部侧壁	100％	100％
中间侧壁	100％	100％
顶部侧壁	100％	100％
变色		
底部侧壁	无	无
中间侧壁	无	无
顶部侧壁	中度	无

雾浊		
底部侧壁	无	无
中间侧壁	无	无
顶部侧壁	无	无
黑色硫化物形成 / 场所	中度 / 顶部	无 / 无

[0079] 表 4 和表 5 中的数据表明，实施例 2 中的共挤出三层膜可以成功地涂敷到刚质无锡钢基材上，成罐，并进行消毒并在与食品接触的情况下长期 储存，其作为保护涂层具有优异的性能。

[0080] 对比例 3

[0081] 着色的涂层

[0082] 采用挤出机，将 40wt. % TiONA™ 188 二氧化钛（得自 MillenniumChemicals）预混入 60wt. % KOSA 1101 E CPET，从而得到实施例 2 中所采用的白色中间层。该预混步骤导致所得被填充的聚合物共混物的熔融粘度明显降低。使被填充的聚合物共混物形成小球，使其结晶，并干燥至水分值小于 50ppm（通过 Karl-Fischer 分析），然后在 260℃下测定熔融粘度。结果列在图 6 中，其示出了 60％ KOSA 1101E CPET+40％二氧化钛中间层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 3），75％ KOSA 1101E CPET+25％ EASTAR6763PETG 顶层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 1）和 25％ KOSA 1101 E CPET+75％ EASTAR 6763 PETG 底层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 2）。数据表明，在预混过程中中间层的熔融粘度出现非常明显的降低，并且预混顶层和底层的熔融粘度远远高于被填充的 KOSA 1101E CPET 中间层的熔融粘度。很难对这三层实施成功的共挤出而不会出现膜形成缺陷或涂敷缺陷。

[0083] 实施例 3

[0084] 具有固态聚合的着色的中间层的三层共挤出体系

[0085] 采用实施例 1 的方法，将对比例 3 中成粒的预混中间层组合物在 190℃下和约 760mm Hg 的真空下进行固态聚合 16 小时。在 260℃下测定所得的固态聚合的被填充聚合物共混物的熔融粘度。结果列在图 7 中，其示出了固态聚合的 60％ KOSA 1101E CPET+40％二氧化钛中间层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 1），固态聚合的 75％ KOSA 1101E CPET+25％ EASTAR 6763PETG 顶层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 3）和固态聚合的 25％ KOSA 1101 ECPET+75％ EASTAR 6763 PETG 底层的粘度 vs 剪切曲线（曲线 2）。数据表明，固态聚合的顶层共混物和底层共混物的熔融粘度与着色中间层的熔融粘度非常匹配，因而同时共挤出所有三层应当成功。

[0086] 在为脱离本发明的情况下，对本发明进行各种修正和变化对本领域技 术人员来说是显然的。因此，应当认识到本发明并不局限于上述说明性实施方式。

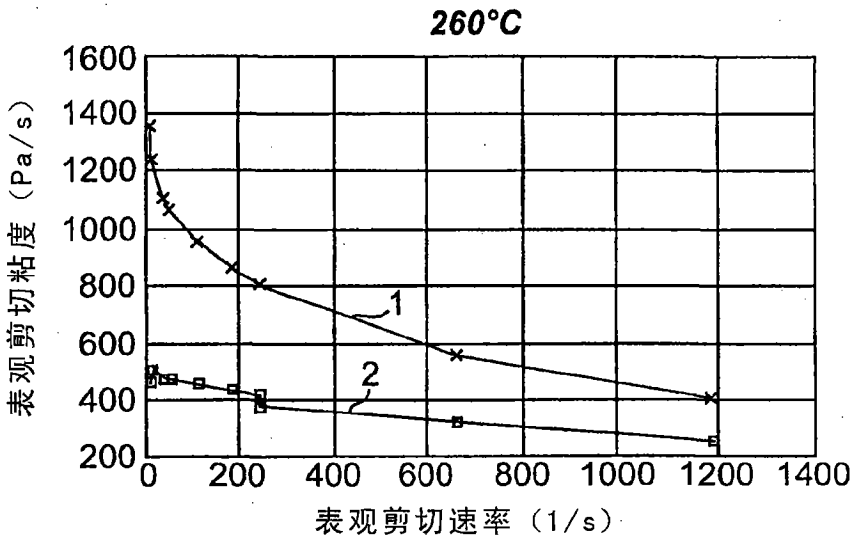

260°C
表观剪切粘度（Pa/s）
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
表观剪切速率（1/s）
1
2

图 1

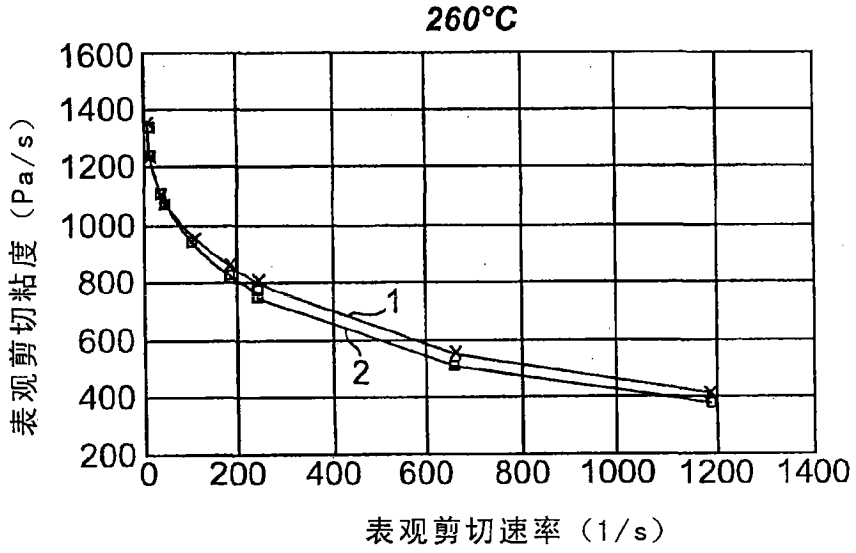

260°C
表观剪切粘度（Pa/s）
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
表观剪切速率（1/s）
1
2

图 2

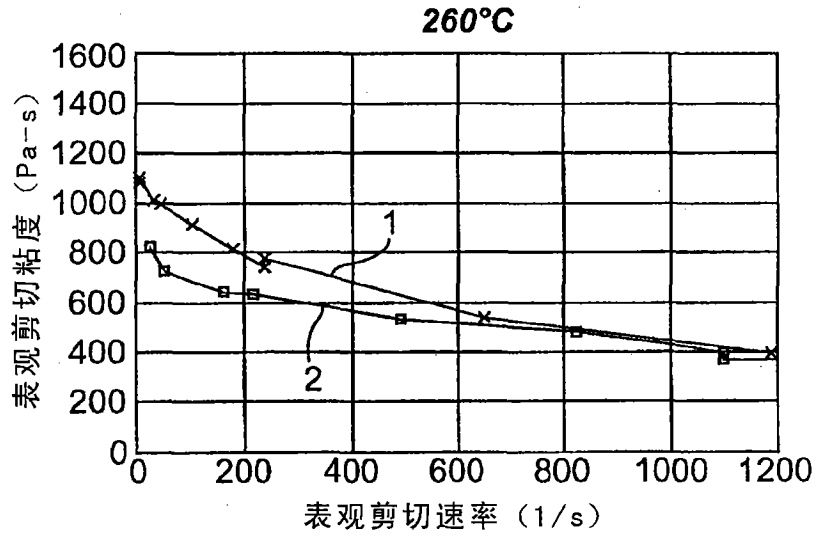

260°C
表观剪切粘度（Pa-s）
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
200
400
600
800
1000
1200
表观剪切速率（1/s）
1
2

图 3

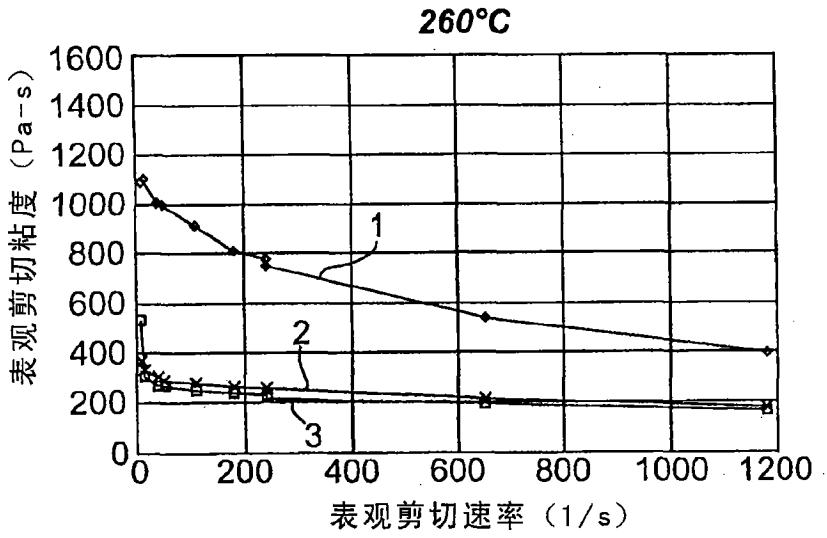

260°C
表观剪切粘度（Pa-s）
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
200
400
600
800
1000
1200
表观剪切速率（1/s）
1
2
3

图 4

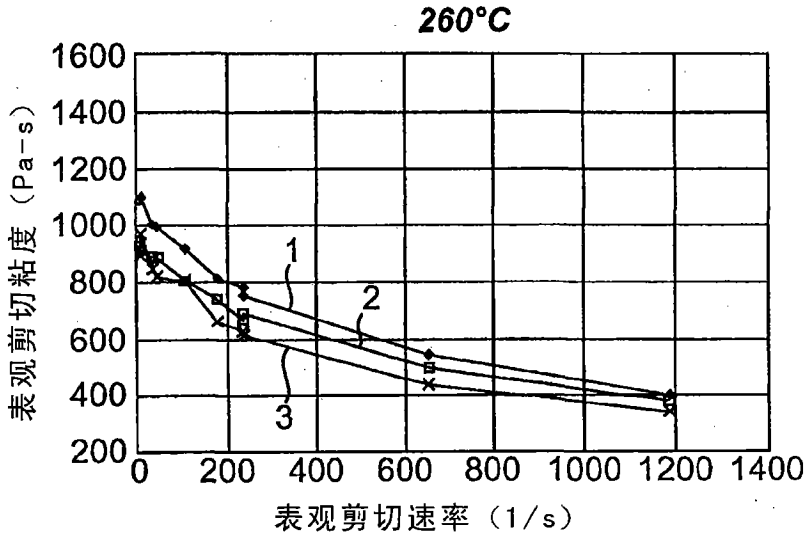

260°C
表观剪切粘度（Pa-s）
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
表观剪切速率（1/s）
1
2
3

图 5

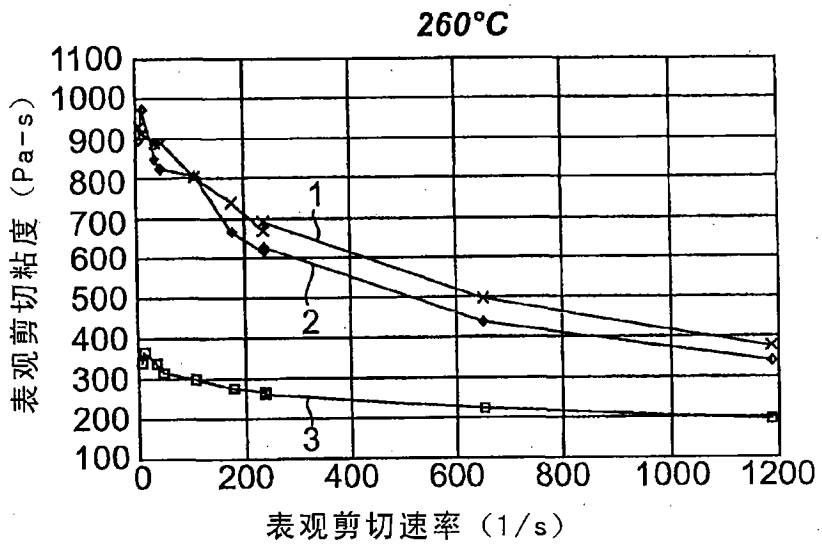

260°C
表观剪切粘度（Pa-s）
1100
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
200
400
600
800
1000
1200
表观剪切速率（1/s）
1
2
3

图 6

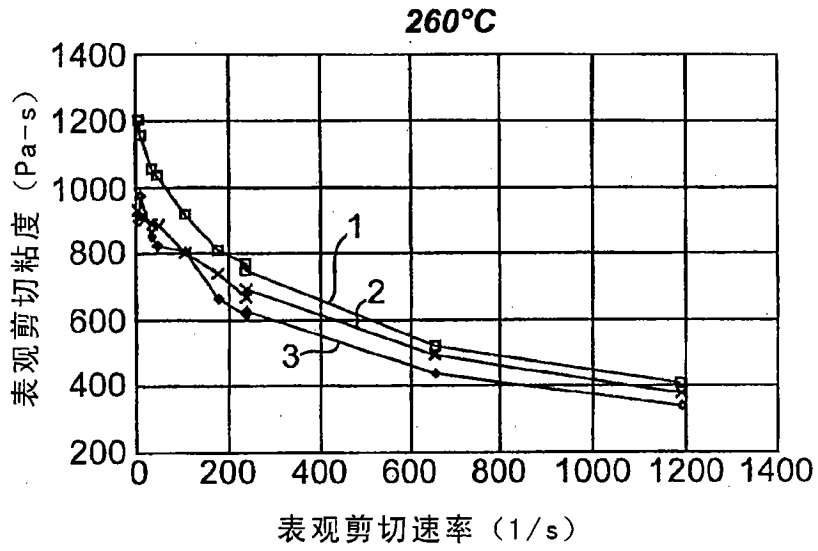

260°C
表观剪切粘度（Pa-s）
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
表观剪切速率（1/s）
1
2
3

图 7

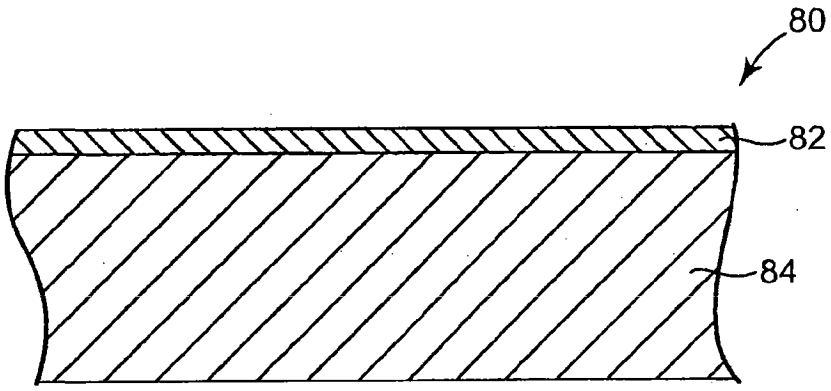

80
82
84

图 8

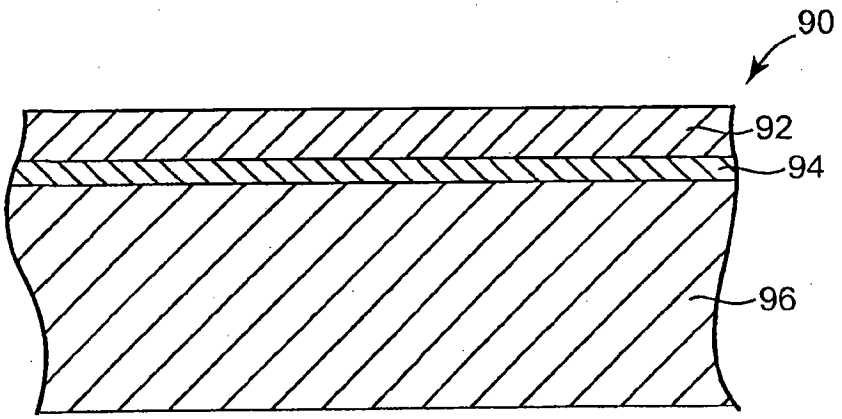


图 9

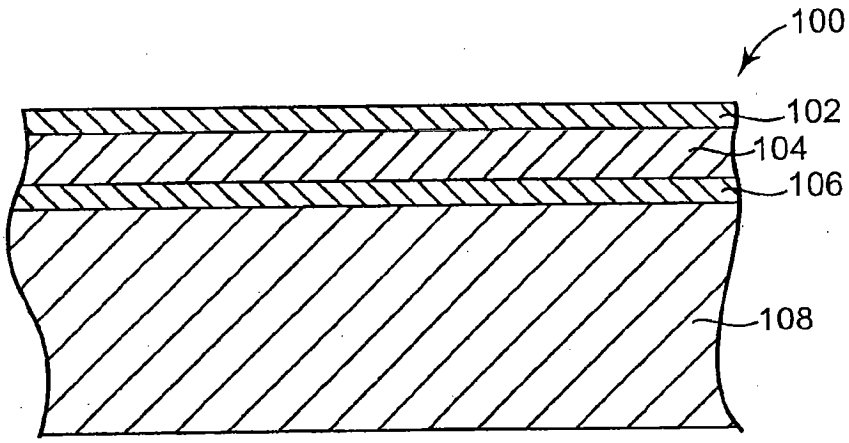


图 10