



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111971171 B

(45) 授权公告日 2023.10.24

(21) 申请号 201980021675.5

(22) 申请日 2019.04.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111971171 A

(43) 申请公布日 2020.11.20

(30) 优先权数据  
18170149.1 2018.04.30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/060298 2019.04.23

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/211117 EN 2019.11.07

(73) 专利权人 塔塔钢铁艾默伊登有限责任公司  
地址 荷兰费尔森-诺德

(72) 发明人 J·W·帕蒂亚斯纳 J·P·潘宁

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038  
专利代理师 王海宁

(51) Int.Cl.  
B32B 15/09 (2006.01)  
B32B 27/08 (2006.01)  
B32B 27/36 (2006.01)

(56) 对比文件  
US 2007031688 A1, 2007.02.08  
JP 2009255391 A, 2009.11.05

审查员 吴洁

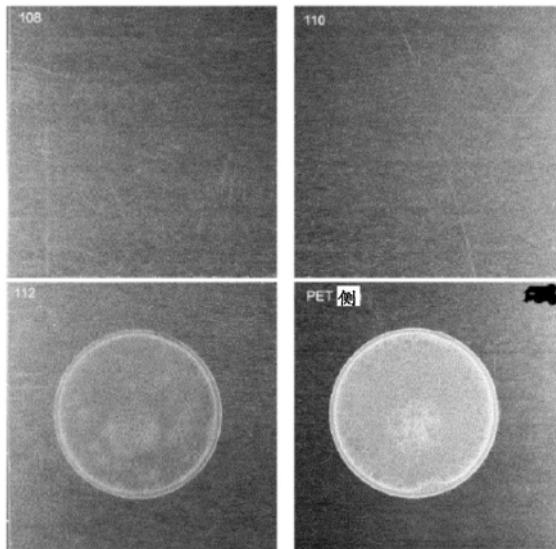
权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

用于金属基材的聚合物涂料组合物及其用途

(57) 摘要

用于层压到金属基材(M)上的聚合物膜,该聚合物膜包含粘附层(A)和本体层(B),其中该粘附层用于粘结到金属基材并且包含20至50重量%的不可结晶的共聚酯、50至80重量%的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)以及0至10重量%的聚合物和添加剂,其中本体层由至少91重量%的PBT以及至多9%的其它聚合物和添加剂组成。



1. 适用于热处理的用于层压到金属基材(M)上的聚合物膜,该聚合物膜包含粘附层(A)和本体层(B),其中所述粘附层用于粘结到金属基材并且包含:

20至50重量%的不可结晶共聚酯,其包括通过共聚改性的聚对苯二甲酸乙二酯,  
50-80重量%的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT),和  
0-10重量%的聚合物和添加剂,并且

其中所述本体层由至少91重量%的PBT以及至多9重量%的其它聚合物和添加剂组成,  
其中所述不可结晶共聚酯是指结晶非常缓慢的共聚酯,即在热处理的时间段内不结晶,或者根本不结晶;并且其中共聚酯是否结晶是通过如下方式确定:在差示扫描量热仪中以10°C/min的加热速率加热树脂材料,并验证在180至280°C的温度范围内不存在任何吸热熔融峰,则能够确定不存在结晶,并且

其中所述不可结晶共聚酯仅添加到所述粘附层中。

2. 根据权利要求1所述的聚合物膜,还包含在所述本体层(B)之上的顶层(T)。

3. 根据权利要求1所述的聚合物膜,其中所述本体层由至少95重量%的PBT以及至多5%的其它聚合物和添加剂组成。

4. 根据权利要求1所述的聚合物膜,其中所述本体层由至少99重量%的PBT以及至多1%的其它聚合物和添加剂组成。

5. 根据权利要求2所述的聚合物膜,其中所述顶层由至少95重量%的PBT以及至多5%的其它聚合物和添加剂组成。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物膜,其中所述膜中的总PBT含量为至少88重量%且至多98重量%。

7. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物膜,其中所述膜中的总PBT含量为至少90重量%且至多96重量%。

8. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物膜,其中所述粘附层的厚度在2至8 $\mu\text{m}$ 之间。

9. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物膜,其中总膜厚度在10至50 $\mu\text{m}$ 之间。

10. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物膜,其中所述不可结晶的聚酯是PETg。

11. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚合物膜,其中所述不可结晶的聚酯是IPA-PET。

12. 根据权利要求2所述的聚合物膜,除了所述顶层、本体层和粘附层之外,还包含一个或多个聚合物层。

13. 生产根据权利要求1至7中任一项所述的聚合物膜的方法,其包括以下步骤:

- 在两个或更多个挤出机中熔融合适的聚合物颗粒混合物;
- 使熔融的聚合物通过扁平挤出模头以形成由两层或更多层组成的聚合物膜;
- 使用一个或多个冷却辊、流延辊或压延辊冷却挤出的聚合物膜以形成固体聚合物膜;
- 修整所述挤出的聚合物膜的边缘;
- 通过仅在纵向(MDO),或仅在横向(TDO)或双向(BO)施加拉伸力,通过在拉伸单元中拉伸固体聚合物膜来减小该固体聚合物膜的厚度;
- 任选地修整拉伸过的聚合物膜的边缘;

- 任选地卷绕拉伸过的聚合物膜。

14. 根据权利要求1至12任一项所述的聚合物膜或根据权利要求13所述方法生产的聚合物膜的用途,其通过以如下方式将聚合物膜层压到金属基材(M)上来生产层压材料:(i)通过使金属基材和聚合物膜穿过层压装置并将聚合物膜热粘结到金属基材来生产聚合物涂覆的基材,然后对聚合物涂覆的基材进行后加热以降低聚合物膜的取向和结晶度,并随后将后加热的聚合物涂覆的基材冷却,从而将拉伸的聚合物膜层压到金属基材上,或(ii)直接挤出到金属基材(M)上,然后冷却聚合物涂覆的基材。

15. 根据权利要求14所述的用途,其中所述聚合物膜用于生产用于包装供人类或动物食用的食品或饮料的容器或容器部件。

16. 根据权利要求14所述的用途,其中所述冷却是快速冷却或急冷。

## 用于金属基材的聚合物涂料组合物及其用途

[0001] 本发明涉及用于涂覆金属基材,特别是用于涂覆包装钢基材的聚合物涂料组合物及其用途。

[0002] 涂有聚合物卷材的包装钢越来越受到关注。与片材和卷材涂漆系统相比,优点包括在涂料施加时不使用挥发性有机化合物(VOC),施加过程的一致品质以及产品不存在食品法规问题。塔塔钢铁公司(Tata Steel)自2000年以来一直供应聚合物涂覆的包装钢(**Protact®**)。该产品主要定位于食品市场(端盖、深冲罐、两件式罐),并且最常用的聚合物涂料是PET和PP。实现此类聚合物涂层到钢基材的粘附被认为是该过程中最困难的任务之一。在以前的场合,已经表明可以通过使用(化学)改性的PET和PP树脂来建立粘附。但是,在制罐和食品工业中对聚合物带材进行加工时,经常对产品进行高要求的处理,例如成型(深冲或壁拉延)、热印刷和灭菌。

[0003] 通常将各种组成的聚酯膜层压到罐金属表面,以提供抵抗腐蚀性环境条件的保护性屏障。这些屏障膜通常被层压到金属的两侧,使得容器的内侧和外侧金属表面受到保护从而免于分别被所容纳的材料和外部周围环境劣化。在食品容器的情形中,在将容器充满后,将它们暴露于蒸煮(retort)过程,该过程典型涉及使表面与新鲜蒸汽接触持续一段时间以便对罐进行消毒,并对内容物进行巴氏消毒(pasteurize)或部分烹制。新鲜蒸汽是指蒸汽直接接触容器的表面。蒸汽通常是过热的,即高于水的沸点。聚合物涂覆的容器必须能够承受这些条件。

[0004] 层压塑料的金属容器的蒸煮过程会对容器的品质产生不利影响。特别感兴趣的区域是金属容器外侧上的肉眼可观察到的缺陷,所述缺陷表现为变色或混浊的斑点或区域。在制罐行业中,这种缺陷被称为“泛白”。对于防止泛白人们给予了很多关注。泛白是在热处理(例如灭菌或巴氏消毒)期间透明涂层的发白。在聚酯涂覆的金属基材中,这种现象被认为与在该热处理期间初始无定形聚酯涂层的结晶有关。

[0005] 用于包装材料的聚合物涂层的优选聚合物膜组合物是聚对苯二甲酸乙二酯(“PET”)。这种材料容易泛白。改善聚合物膜的抗泛白性的最常用方法之一是至少在聚合物膜的最外表面中将聚对苯二甲酸丁二酯(“PBT”)与PET共混。在层压到金属基材上之后,聚合物膜的最外表面也将是最外表面。

[0006] 已知可以通过向涂料配方中添加至多60%的PBT来有效解决泛白问题(参见EP0576682-A1,EP0685509-A1和EP1690675-A1)。EP1186633-A2公开了由包含10-70重量%的PET和90-30重量%的PBT的聚酯树脂组合物制成的聚酯膜。然而,这种共混物会发生PET和PBT之间的酯交换反应(transesterification),从而损失各组分的有益作用。如EP1186633中所述,可以通过添加抑制酯交换反应的含磷化合物来解决酯交换反应的问题。

[0007] 遗憾的是,由于PBT的这种结晶性质,与金属基材的粘附性不佳。另外,在将薄膜(特别是拉伸薄膜)层压到金属基材上时,层压过程可能极难进行,因为薄膜不会粘附到金属基材上,除非将金属基材预热到高温,例如达到或高于PBT的熔点(约223°C)。

[0008] 本发明的目的是提供一种聚合物膜,在与金属基材热粘结或直接挤出到金属基材上之后其具有优异的对金属基材的粘附性,同时提供优异的抗泛白性能。

[0009] 发明人发现,通过增加涂料配方中PBT的量,获得更好且更稳固的非泛白性能。在对该主题的研究过程中,发明人发现使用基本上纯的(均聚物)PBT,而不是现有技术的PET/PBT共混物,产生优异的结果。与使用PET/PBT共混物相比,使用纯PBT作为涂层具有进一步的优点。例如,不存在酯交换反应的危险,因此也不再需要用于防止该反应的化合物。PBT是一种非常快速地结晶的聚合物,会产生非常细小的微晶,当以薄膜或涂层的形式提供时,这些微晶不会散射可见光。由于其晶体结构,当在潮湿条件下加热至适合于结晶的温度时,PBT不会发生大量的额外结晶、产生粗大晶体或吸收大量水。因此,例如在灭菌过程期间,PBT膜和涂层提供优异的抗泛白性。

[0010] 根据本发明,通过使用由20至50重量%的不可结晶的共聚酯,80至50重量%的PBT和任选地0-10重量%的其它聚合物和添加剂组成的粘附层,解决了具有极高PBT含量的聚合物膜的不良粘附的问题。在本发明的场景中,非结晶共聚酯是指结晶非常缓慢的共聚酯,即在热处理的时间段内不结晶,或者根本不结晶。共聚酯是否结晶可以通过热分析相对简单地确定。通过在差示扫描量热仪中以10°C/min的加热速率加热树脂材料,并验证在180至280°C的温度范围内不存在任何吸热熔融峰,能够确定不存在结晶。据推定,如果观察到熔融峰,则存在结晶相,如果存在结晶相,则聚合物是可结晶的(例如,参见图4a-4c)。

[0011] 将这样的不可结晶的共聚物添加到粘附层中会破坏PBT的晶体结构,从而在层压期间能够粘贴到金属基材,并在各种应用中使用聚合物涂覆的材料期间提供长期的粘附性。

[0012] 但是,将不可结晶的共聚酯仅添加到与金属基材接触的粘附层中是重要的。

[0013] 如果将不可结晶的共聚酯以有效改善粘附性的量(20-50重量%)添加到膜的其它层或所有层中,则涂层的抗泛白性变差。此外,当将不可结晶的共聚酯仅添加到与金属基材接触的粘附层中时,粘附层中的共聚酯的量不应过高,因为在这种情形中,涂层或膜的抗泛白性也会劣化。通过实验研究本发明人发现,如果粘附层中的不可结晶共聚酯的量大于50重量%,则涂层的抗泛白性劣化到不再可接受的程度。如果粘附层中不可结晶的共聚酯的量小于20重量%,则涂层对金属基材的粘附性的改善被劣化到不再可接受的程度。

[0014] 粘附层可以任选地包含0-10重量%的其它聚合物和添加剂。这些添加剂是常见的添加剂,例如脱模剂、润滑剂或防结块剂等。这些添加剂通常以包含这些添加物的母料的形式添加到聚合物中。如果合适的话,将脱模剂和/或防结块剂作为添加剂添加到膜的顶部和/或粘附层中,以使得在产生该膜之后能够适当地进行膜卷绕和膜的解卷。由于添加剂是以聚酯基母料的形式添加,因此如果母料的聚酯基料是PET,这对膜中的总PBT含量的影响也很小。在PET载体树脂中含有上述添加剂的母料是可商购的。因此,将该母料添加到粘附层也意味着添加少量的PET。如果不可结晶的共聚酯的添加在要求保护的范围内,则发现这些少量对粘附层的粘附或泛白特性没有显著影响。然而,优选将不可结晶共聚酯和PBT以外的其它聚合物的量保持为最小。

[0015] 在一个实施方案中,粘附层包含至少25重量%的不可结晶共聚酯,优选至少30重量%。在一个实施方案中,粘附层包含至多45重量%的不可结晶共聚酯。

[0016] 在一个实施方案中,聚合物膜由两层组成,其中还提供粘附层和本体层(B),其中本体层由至少91重量%的PBT以及至多9%的其它聚合物和添加剂组成。优选地,本体层由至少95重量%的PBT以及至多5%的其它聚合物和添加剂组成,更优选地,本体层由至少99

重量%的PBT以及至多1%的其它聚合物和添加剂组成。

[0017] 在另一个实施方案中,聚合物膜由三层组成,其中在主体层(B)的顶部还提供顶层(T),其中主体层由至少91重量%的PBT和至多9%的其它聚合物和添加剂组成。优选地,所述主体层由至少95重量%的PBT以及至多5%的其它聚合物和添加剂组成,更优选地,所述主体层由至少99重量%的PBT以及至多1%的其它聚合物和添加剂组成。

[0018] 在其中聚合物膜由三层组成的实施方案中,顶层(T)由至少91重量%的PBT以及至多9%的其它聚合物和添加剂组成。优选地,顶层由至少95重量%的PBT以及至多5%的其它聚合物和添加剂组成,更优选地,顶层由至少99重量%的PBT以及至多1%的其它聚合物和添加剂组成。

[0019] 在一个实施方案中,聚合物膜中的PBT总含量为至少88重量%,优选为至少90重量%。如果聚合物膜中的总PBT含量过低,则泛白性能不够好。

[0020] 在一个实施方案中,聚合物膜中的PBT总含量为至多99重量%,优选为至多98重量%,更优选为至多96重量%,甚至更优选为至多95重量%。低于该上限时,聚合物膜的粘附性进一步改善,同时将泛白性能保持在良好水平。

[0021] 在一个实施方案中,粘附层的厚度在2和8 $\mu\text{m}$ 之间。

[0022] 在一个实施方案中,其中总膜厚在10和50 $\mu\text{m}$ 之间,优选在12和40 $\mu\text{m}$ 之间,更优选在15和35 $\mu\text{m}$ 之间。

[0023] 在优选的实施方案中,其中不可结晶聚酯是PETg。

[0024] 在一个实施方案中,不可结晶聚酯是IPA-PET。优选地,IPA-PET中的IPA量为至少20%,更优选为至少25%。合适的IPA\_PET具有约30%的IPA。

[0025] 在一个实施方案中,除了顶层、主体层和粘附层之外,所述聚合物膜还包含一个或多个聚合物层。

[0026] 根据第二方面,本发明还体现在一种用于生产根据本发明的聚合物膜的方法,该方法包括以下步骤:

[0027] • 在两个或更多个挤出机中熔融合适的聚合物颗粒混合物;

[0028] • 使熔融的聚合物穿过扁平挤出模头以形成由所述两层或更多层组成的聚合物膜;

[0029] • 使用一个或多个冷却辊、流延辊或压延辊冷却挤出的聚合物膜以形成固体聚合物膜;

[0030] • 修整所述挤出的聚合物膜的边缘;

[0031] • 通过仅在纵向(MDO),或仅在横向(TDO)或双向(BO)上施加拉伸力,通过在拉伸单元中拉伸固体聚合物膜来减小固体聚合物膜的厚度;

[0032] • 任选地修整拉伸的聚合物膜的边缘;

[0033] • 任选地卷绕拉伸的聚合物膜。

[0034] 该方法允许生产膜,随后可将该膜层压到金属基材(M)上,要么在拉伸和任选的修整之后要么在任选的卷绕之后进行。

[0035] 根据第三方面,本发明还体现在根据本发明的聚合物膜的用途,其用以通过以下方式将聚合物膜层压到加热的金属基材(M)的一侧或两侧上来生产层压材料(laminate): (i) 通过使金属基材和聚合物膜穿过层压装置并将聚合物膜热粘结到金属基

材来生产聚合物涂覆的基材,然后对聚合物涂覆的基材进行后加热以降低聚合物膜的取向和结晶度,并随后冷却(优选快速冷却或急冷)后加热的聚合物涂覆的基材,从而将拉伸的聚合物膜层压到金属基材上,或(ii)流延膜层压(“直接挤出”)到金属基材(M)上,然后冷却(优选快速冷却或急冷)聚合物涂覆的基材。

[0036] 层压材料可以在两侧上都具有根据本发明的聚合物膜,或者其可以仅在一侧上具有根据本发明的聚合物膜而可以在另一侧上具有不同的聚合物膜。

[0037] 根据第四方面,本发明还体现在由与根据本发明的聚合物膜层压的金属基材组成的层压材料,所述聚合物膜在金属基材的一侧或两侧上,所述层压材料用于生产用于包装供人类或动物食用的食品或饮料的容器或容器部件。容器部件例如可以是用于两件式罐的盖子或用于三件式罐的盖子和底部。

[0038] 在一个实施方案中,层压材料的粗糙度为 $0.19\mu\text{m}$ 或更低,优选 $0.18\mu\text{m}$ 或更低,该粗糙度以在轧制方向和横向上取平均的Ra值表示。

[0039] 现在将通过以下非限制性实施例进一步解释本发明。

[0040] 通过如下方式生产具有A/B和A/B/T层结构的膜:使用不同的膜组成,通过流延膜层压或通过流延膜并将其拉伸(MDO),然后通过层压将该膜层压到聚合物基材上。总的膜厚度为 $15\mu\text{m}$ ,粘附层(A)为 $3\mu\text{m}$ ,本体层(B)为 $9\mu\text{m}$ ,并且顶层(T)为 $3\mu\text{m}$ 。对于2层体系(D2S-2和D3S-2),粘附层(A)为 $3\mu\text{m}$ 并且本体层(B)为 $12\mu\text{m}$ 。本体层也是这些2层体系的顶层。聚合物膜被层压在预热过的金属基材上(在该情形中,为连续退火的0.18毫米ECCS Temper 67(HR30T=67)低碳钢)并与其热粘结。钢基材并不关键,并且可以使用任何金属基材,特别是适合于包装应用的任何钢基材。基材可以具有金属涂层,例如(但不限于)铬涂层(如在ECCS等中)或FeSn(如在EP2625319中)或铬-氧化铬(如在EP3011080中的**TCCT**<sup>®</sup>)。将表1的聚合物膜层压到金属带的一侧上之后,在另一侧上层压 $15\mu\text{m}$ 的透明膜,该膜的一侧上含有可热封层(Mitsubishi **Hostaphan**<sup>®</sup> RHST15(PET)),对所得层压材料进行后加热以使聚合物膜熔融并立即急冷。

[0041] 表1:具有PETg改性粘附层的PBT膜的膜配方(NCP(非结晶聚酯)、PBT、A(添加剂)和以wt.%计的PBT\_总)。

	粘附层			本体层	顶层		PBT-总	粘附性	泛白	处理
	NCP	PBT	A	PBT/RA	PBT	A	wt. %			
D2S	30	68	2	100/0*	98	2	93.2	+	+	FL
D3S	45	53	2	100/0*	98	2	90.2	+	+	FL
D2S-2	30	68	2	100/0**	-	-	93.6	+	+	FL
D2S-2a	30	68	2	98/2**	-	-	92	+	+	FL
D2S-3	45	53	2	100/0**	-	-	90.6	+	+	FL
D1S <sup>#</sup>	0	98	2	100/0*	98	2	99.2	-	+	FL
[0042] D4S <sup>#</sup>	70	28	2	100/0*	98	2	85.2	+	-	FL
292-8 <sup>#</sup>	65	35	0	100/0*	100	0	87	+	-	CFL
292-9 <sup>#</sup>	0	100	0	100/0*	90/ 9+	1	98	-	+	CFL
PET <sup>#</sup>	Mitsubishi Hostaphan® RHST15 (PET)						0	+	-	FL

\*12 μm, \*\*15 μm, +: 90 wt.%PBT, 9 wt.% PET, #比较例。  
PBT - Valox 315, 获自 SABIC Innovative Plastics; NCP (PETg) - Eastar 6763, 获自 Eastman Chemical Co.; A 基于 PET 的母料, 含添加剂 (如脱模剂, 防结块剂) T dc S258 由 Sukano AG 提供。FL: MDO 聚合物膜的膜层压 (EP0312302); CFL: 流延膜层压 (EP1019248)。

[0043] 表1中的“粘附性”一列显示了用ISO 2409:1992第2版中所述的“网线法”(cross-hatch)的“横切”(德国:Gi t terschni t t,GT)测定的粘附性的汇总结果。使用切割工具(Er ichsen Model 295)进行横切试验,该切割工具由四个各自间隔5mm(4×5mm几何形状)的刀刃组成,并安装在电动设备上。“-”是指粘附性不令人满意。表2示出了几个样品的详细结果。在a)软化水和b)骨头汤中于121℃灭菌90分钟后,在扁平且变形的(Er ichsen dome)材料上测试粘附性能。

[0044] 表2中总结了在软化水和骨头汤中灭菌之后不同涂层的粘附性能。可以看出,通过将PETg作为不可结晶共聚酯添加到粘附层中,纯PBT涂层的涂层粘附性显著改善。甚至最低量的30%PETg也有效地恢复粘附性。GT 5的值表示超过65%的表面受到影响。1的值表示少于5%受到影响。0表示无脱离。

[0045] 表2. 平坦和变形材料在灭菌后的涂层粘附性

涂层	A 中的 NCP	软化水 121℃ 90 min		BB* 121℃ 90 min	
		平坦	穹状 5mm	平坦	穹状 5mm
[0046] D1S	0%	GT 5/5/5	GT 5/5/5	GT 5/5/5	GT 5/5/5
D2S	30%	GT 1/1/1	GT 0/0/0	GT 1/1/1	GT 0/0/0
D3S	45%	GT 1/1/1	GT 0/0/0	GT 1/1/1	GT 0/0/0
D4S	70%	GT 0/0/0	GT 0/0/0	GT 0/0/0	GT 0/0/0

[0047] \*骨头汤

[0048] “泛白”一列显示了泛白试验的结果。表1中的“+”是指泛白性能令人满意(无泛白或无显著的泛白)。

[0049] 如下评估泛白性能(也参见图3及其说明)。在该测试中,将聚合物涂覆的金属基材的扁平样品放在与一锅滚沸水相连的敞口圆筒上,使得样品覆盖敞口圆筒,以及使得蒸汽冲击在圆筒内部的限定区域内的样品上。该测试在15分钟内进行,然后目视检查材料是否有发白变色的迹象。图3显示了示意性设置。通过热板(1)使装有水的压力炊具式锅(2)沸腾,从而产生蒸汽。该锅具有盖子(3),所述盖子在中间具有小孔,蒸汽从锅中逸出。在盖子



的顶部(覆盖所述孔),存在直径为75mm且高度为50mm的敞口圆柱形接合器(4)。将尺寸为12×12cm的涂覆聚合物的材料的扁平样品(5)放在圆柱形接合器的顶部,用例如小配重将其保持在适当位置,并模拟蒸煮期间蒸汽的影响。沸水产生的蒸汽冲击在圆柱形接合器所包围区域上的试样上。样品接触敞口环的环形清晰可见,例如在图2中,右下角图像,以及在圆中测定泛白程度。这种方法在很大程度上是一种定性测量,但是它允许快速、容易并且以代表蒸煮操作的方式比较不同的聚合物涂覆样品。

[0050] 通过使对苯二甲酸组分(优选80-100%,更优选90-100%)和作为主要组分的1,4-丁二醇组分(优选80-100%,更优选90-100%)缩聚而得到PBT,具有或没有相继的固态缩聚。它具有重复的对苯二甲酸丁二酯结构,显示出高结晶度,具有高结晶速度和低T<sub>g</sub>,因此其适合于罐成型。PBT优选具有以下性质:固有粘度优选为0.60-2.2,更优选为1.0-1.5,重均分子量优选为50000-200000,更优选为80000-150000,并且分子量分布(其为重均分子量与数均分子量之比)优选为1.5-5.0,更优选为1.5-2.5( $D=M_w/M_n$ )。

[0051] 除了纯(均聚物)PET之外,还可以使用通过共聚改性的PET。在某些情形中,共聚物的改性性质对于特定应用是更期望的。例如,可以向聚合物主链中添加环己烷二甲醇(CHDM)以代替乙二醇(EG)。由于该构造块比其所替代的乙二醇单元大得多(6个额外碳原子),因此它不像乙二醇单元那样适合于相邻链。这会干扰结晶。通常,这种PET被称为PETg或PET-G(聚对苯二甲酸乙二酯改性的)。Eastman Chemical、SK Chemicals和Selenis是一些PETg制造商。尽管在本发明的情景中优选使用CHDM,但是可用于生产PETg并实现获得非结晶PETg的其它共聚单体的实例为2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇或1,4:3,6-二脱水-D-葡萄糖醇(异山梨醇)。

[0052] 另一种常见的改性剂是间苯二甲酸,替代一些1,4-(对位)连接的对苯二甲酸酯单元。用间苯二甲酸替代对苯二甲酸在PET链中产生扭结,从而干扰结晶并降低聚合物的熔点。1,2-(邻位)或1,3-(间位)连接在链中产生角度,这也会干扰结晶度。这些共聚酯通常被称为IPA-PET、A-PET或PETA(聚对苯二甲酸乙二醇酯改性的),并且也是可用于根据本发明的聚合物膜的非结晶聚酯,例如具有30%IPA的IPA-PET。

[0053] 根据本发明,聚合物膜包含至少两层:与金属基材接触的层(“粘附层”)包含20-50重量%量的共聚酯树脂和50-80重量%量的PBT以及任选地0-10重量%量的其它聚合物和添加剂。共聚酯树脂具有不可结晶的性质。合适的共聚酯的例子是二醇改性的聚酯PETg,例如可获自Eastman Chemical Co.的可商购Eastar Copolyester 6763或可购自SK Chemicals的Skygreen S2008。此外,可以使用IPA改性的聚酯树脂,其IPA改性的量足够高以确保IPA-PET是不可结晶的。聚酯是否可结晶可以按上文所述来测定。

[0054] 用于本发明的非结晶PETg具有TPA作为二酸组分并且以EG和CHDM的混合物作为二醇组分,其中后者占二醇组分的约30重量%。

[0055] 粘附层顶部的一层或多层基本上由PBT组成。合适的PBT树脂的例子是DuPont生产的Cras t in FG6129,SABIC生产的Valox 315,Lanxess生产的Pocan B1600或BASF生产的Ul tradur B4500 FC。可以在上层中使用某些少量的添加剂,例如可以按添加剂母料形式添加的防结块剂或脱模剂。因此,上层由91-100重量%量的PBT以及0-9重量%量的其它聚合物和添加剂组成。

[0056] 在三层或更多层的情形中,本体层基本上由PBT组成,并且应当理解,这意味着可

以存在不显著影响PBT的有利性能的少量其它化合物。

[0057] 可以用各种形式以及通过各种方法(不受限制)将涂料组合物施加到金属基材上。例如,可以通过多层挤出涂覆的方法将涂料组合物施加到金属基材上。

[0058] 也可以按预制的聚合物膜的形式提供组合物,该聚合物膜是通过多层挤出和流延制成,任选地随后在一个或两个方向上拉伸。因此,涂料组合物被提供为如下形式:无取向的流延膜,机器方向取向的(MDO)膜,横向取向的(TDO)膜或双轴取向的(BO)膜。然后通过如下方式将预制膜层压到金属基材上:将膜解卷,将膜输送到层压辊隙并将该膜层压到金属基材上。

[0059] 涂层的厚度没有特别限制,但是将在成本和功能之间进行优化。典型地,聚合物膜的总厚度在10至50 $\mu\text{m}$ 之间,优选在12至40 $\mu\text{m}$ 之间,更优选在15至35 $\mu\text{m}$ 之间。粘附层的厚度典型在2至8 $\mu\text{m}$ 之间,优选在3至6 $\mu\text{m}$ 之间。涂层中的子层的最小数目为2,即粘附层和本体层(参见图1a),并且在使用中,该粘附层位于金属基材和本体层之间。更优选的是由粘附层A、本体层B和顶层T组成的三层涂层,其中B层和T层由PBT组成,含量为91-100重量%,但不一定具有相同的组成。例如,B层可以由100重量%的PBT组成,而顶层由95-100重量%的PBT和0-5重量%的母料组成,所述母料包含防结块剂或脱模剂添加剂。在使用中,粘附层位于金属基材和本体层之间,并且顶层位于本体层的顶部。除了A层、B层和T层之外,还可以存在附加层。图1c示出了在顶层之上的附加层“X”,并且图1d示出了在顶层与本体层之间的附加层“X”。如果需要某些特定功能,而这些特定功能不能由根据本发明已经存在的层提供,则可以使用这些(和其它)附加层。

[0060] 粘附层显示出不同的PETg添加量,其在该实施例中是不可结晶的共聚物。实施例D1S不包含PETg,D2S至D4S分别包含30重量%、45重量%和70重量%。粘附层的余部由PBT和2重量%的与顶层中相同的脱模剂母料组成。在A和T的一层或两层中存在脱模剂对于流延和拉伸后聚合物膜的可卷绕性是重要的。一旦将聚合物膜层压到基材上,粘附层中的脱模剂便不再具有其它特殊功能,而顶层中的脱模剂则有利于产品脱模(如果将聚合物膜用于罐的内部)。

[0061] 在图2中,显示了在定制的泛白试验中暴露于蒸汽后的测试板。在材料D2S(左上)(30%的PETg粘附层)中根本没有观察到泛白,而在材料D3S(右上)(45%粘附层)中则仅观察到很浅的泛白—照片中的效果比肉眼所见更明显。这种程度的泛白被认为是可以接受的。在材料D4S(左下)(70%PETg粘附层)中,可以非常清楚地观察到泛白,这是不可接受的。最后,涂有Mitsubishi RHST15膜的材料背面作为PET参考材料也暴露于该试验。在这种情况下,观察到非常显著的泛白。结果清楚地证实,粘附层中的PETg对PBT涂层的泛白性能有负面影响,但是当PETg的量保持低于50%时,这种影响可以忽略不计。

[0062] 在将根据本发明的聚合物膜提供到金属基材上之后,对根据本发明生产的层压材料进行后加热和冷却。这种后加热和冷却影响(降低)层压材料的粗糙度。使用配备有2 $\mu\text{m}$ 半径的无滑移尖端的BMT Expert系统,以0.5mm/s的横向速度操作,测定刚接收材料的表面粗糙度。根据JIS B 0601:2001,将测量长度和截止值分别设定为2.4mm和0.8mm。对于给定的样品,平行于和垂直于钢基材轧制方向测定粗糙度轮廓三次,并且将来自这六个测量结果中每一个的算术平均粗糙度Ra值取平均值。在所有情况下,在轧制方向和横向上取平均的Ra值均低于0.20 $\mu\text{m}$ (表3)。

[0063] 表3. 轧制方向 (RD) 和横向 (TD) 上的表面粗糙度, 以及以算术平均粗糙度Ra表示的平均值。

样品	RD ( $\mu\text{m}$ )	TD ( $\mu\text{m}$ )	平均 ( $\mu\text{m}$ )
D2S	0.08	0.19	0.13
D3S	0.12	0.19	0.15
D4S	0.12	0.20	0.16

[0065] 在图4a至4c中, 给出了如上所述的热分析测试的例子, 其能够测定在本发明的情景中聚合物是否是可结晶的。

[0066] 下图4a-4c显示了各种聚合物树脂的差示扫描量热仪 (DSC) 热谱图。DSC热谱图是热流量相对于温度的坐标图。在该坐标图中, 正y轴对应于放热热流 (“exo up” 表示), 这意味着观察到的吸热 (熔融) 峰为指向下方的峰。通过在Mettler Toledo DSC821e仪器中以10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的加热速率将接收原态的聚合物树脂材料的5-20mg样品从0 $^{\circ}\text{C}$ 加热至300 $^{\circ}\text{C}$ 来获得DSC热谱图。PBT (图4a) 和PET (图4b) 树脂在180至280 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内均表现出一个或多个吸热 (熔融) 峰, 而PETg (图4c) 在该温度范围内不表现出任何峰。如上所述, 据推定, 如果观察到熔融峰, 则存在结晶相, 并且如果存在结晶相, 则该聚合物是可结晶的 (实例参见图4a-4c)。因此, 在本发明的情景中, PETG被标记为不可结晶, 而PBT和PET是可结晶的。

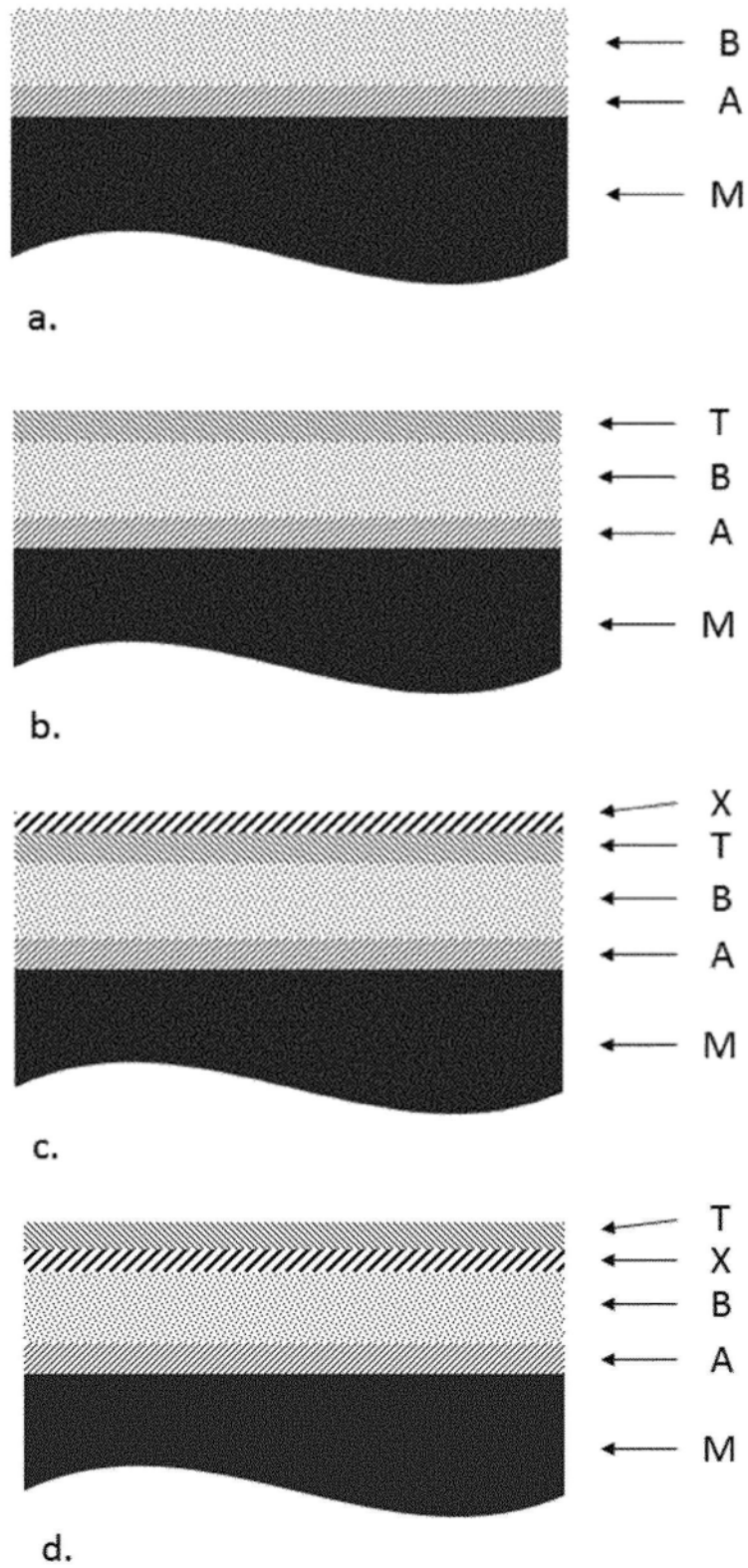


图1

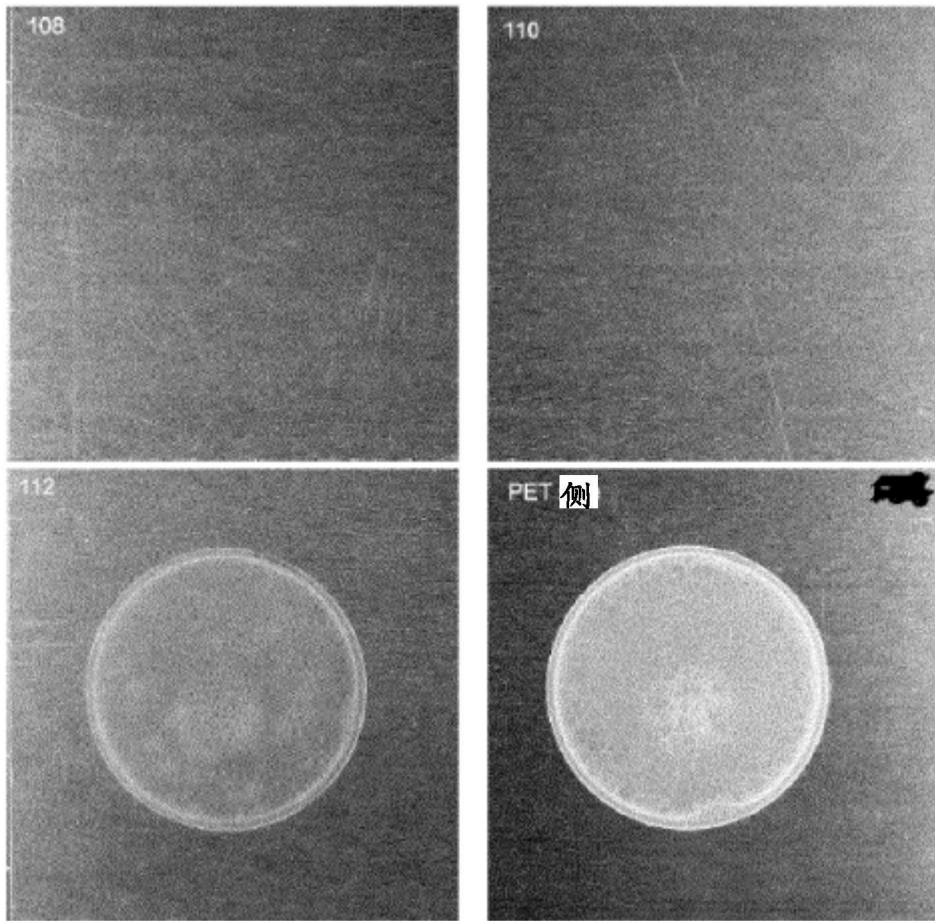


图2

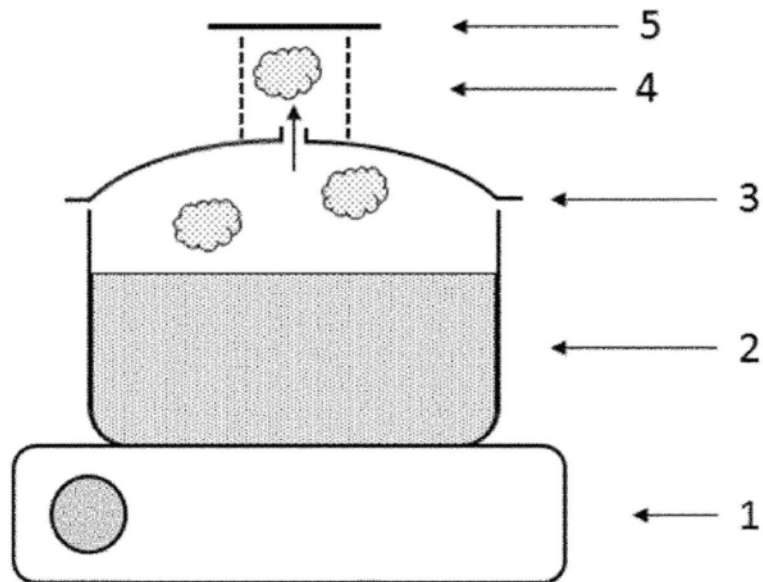


图3

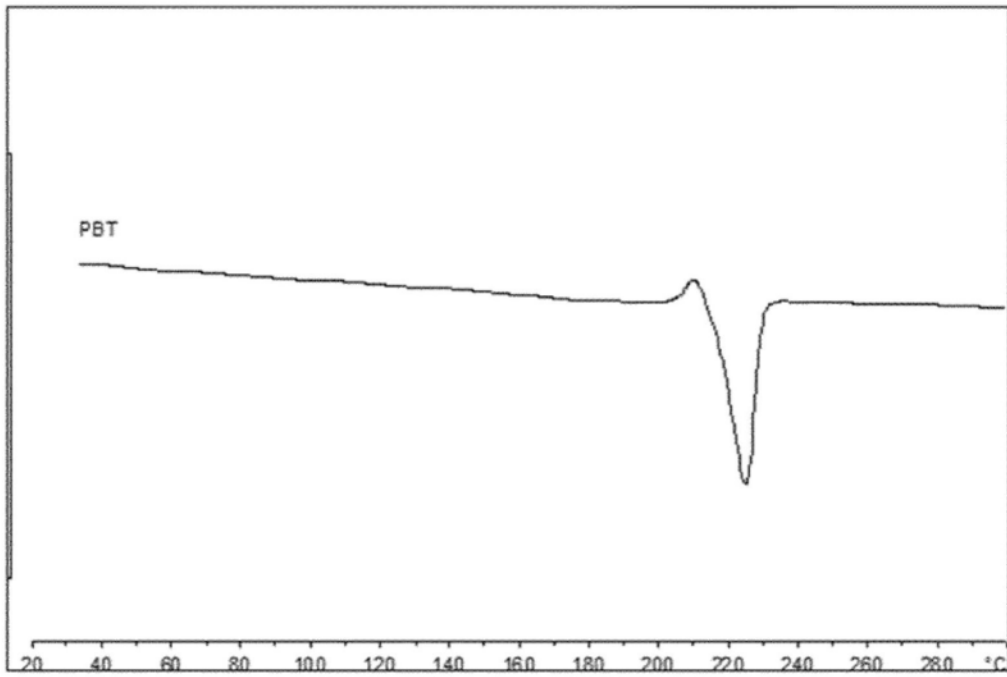


图4A

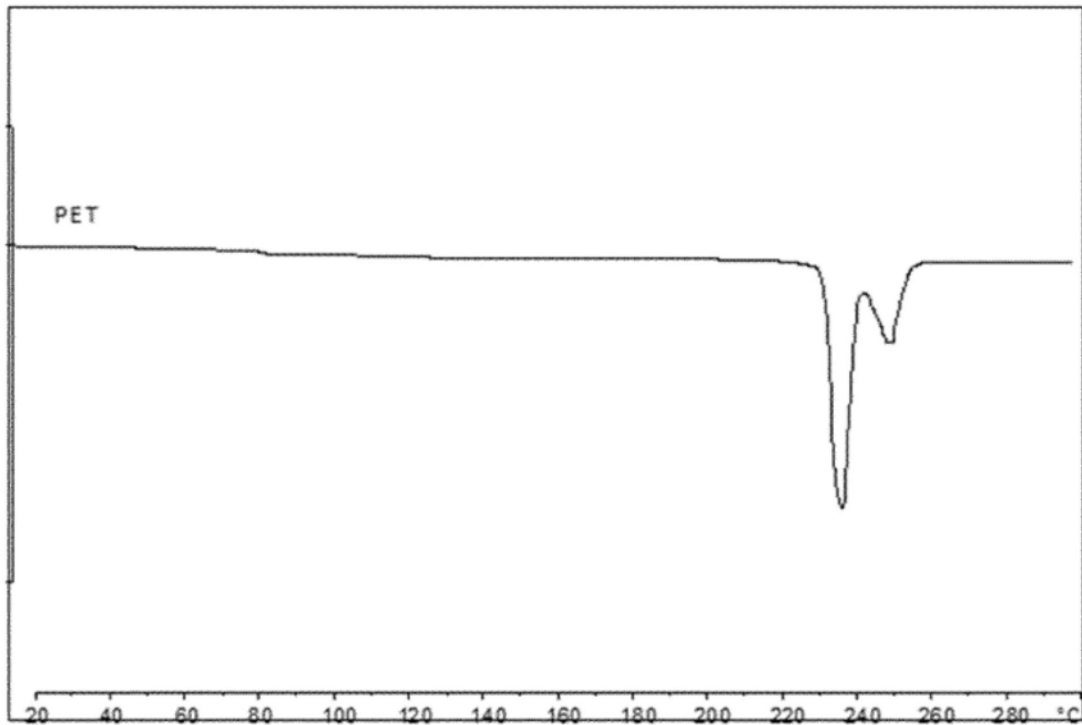


图4B

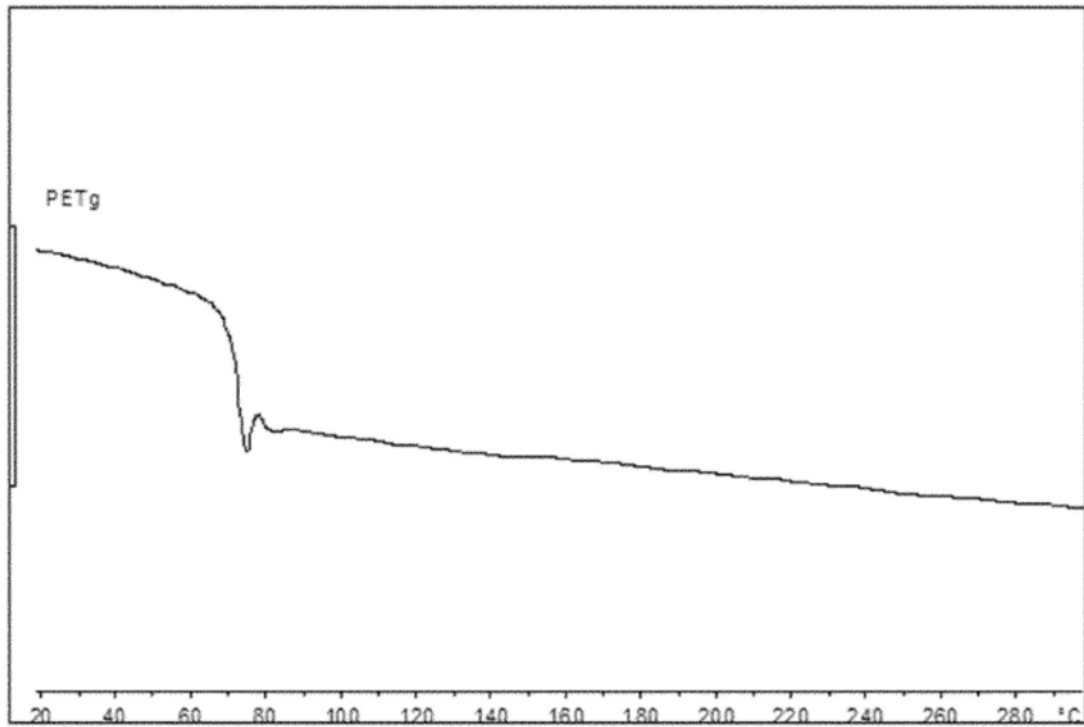


图4C