

一种高抗性覆膜铁及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种复合材料及其制造方法，尤其涉及一种覆膜铁及其制造方法。

背景技术

覆膜铁通常指通过加热熔融的方法将高分子聚酯薄膜直接覆合于钢基板上得到的复合材料，其既可以做罐身，也可以做罐盖材，可应用于食品罐、饮料罐、普通盖、易开盖等。食品罐装应用是覆膜铁的重要发展方向之一。其中，当食品灌装的内容物以肉为主，或者腌渍蒜、螃蟹等差异化的食品，则对罐体有更高的抗性要求。覆膜铁的抗性和表面薄膜的种类、结构，以及薄膜和基板之间的界面性能均密切相关。

公开号为 CN101646712A，公开日为 2010 年 2 月 10 日，名称为“金属板包覆用聚酯树脂及其制备方法”的中国专利文献提供了一种金属板包覆用聚酯树脂，其是由以对苯二甲酸为主体且含有 1~15mol% 间苯二甲酸和 2~10mol% 二聚酸的酸成分与以乙二醇为主体的醇成分形成的金属板包覆用聚酯树脂，其特点是具有优良的耐冲击性以及加工密合性，但其耐腐蚀性评价采用的是蒸馏水模拟液 125℃30 分钟，并未体现对含盐或含硫等模拟液的抗性。

此外，当前对于覆膜铁的性能重点关注的是其附着性能，同时其耐蚀性通常都是通过改性聚合物膜的设计去提升。但是作为一种复合材料，现有技术并没有关注基材表面以及薄膜和基材之间的界面状态对产品抗性的影响。

基于此，希望提供一种覆膜铁及其制造方法，能够满足高抗性的需求。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种高抗性覆膜铁，其通过采用低粗糙度的基板，再将具有多层结构的聚酯薄膜通过层压热覆在基板上，形成一种在制罐变

形后，具备高温杀菌高抗性，尤其以抗盐、抗硫为主的覆膜铁产品。

为了实现上述目的，本发明提出了一种高抗性覆膜铁，其包括基板和覆合在基板表面的聚酯薄膜，其中：

所述基板的表面粗糙度为 $0.15\sim 0.35\ \mu\text{m}$ ，并且所述基板的表面经过涂油处理；

所述聚酯薄膜在厚度方向上从上往下依次包括热覆合层、中间层和阻隔层，其中热覆合层由改性共聚聚酯构成，所述中间层为改性共聚聚酯和均聚聚酯的混合物，所述阻隔层由非改性均聚聚酯构成。

本发明的高抗性覆膜铁中，聚酯薄膜的热覆合层与基板接触。

本发明通过采用低表面粗糙度的基板，再采用三层结构的聚酯薄膜，通过热覆合的方式将聚酯薄膜层压于基板之上，获得高界面附着性能的同时，在制罐成形后，经高温杀菌能够极好地提升其抗性，适用于对灌装内容物有高抗性要求的食品金属包装领域。

其中， $0.15\sim 0.35\ \mu\text{m}$ 的低表面粗糙度是基板的重要表面质量指标，其与覆膜铁的表面性能密切相关，关系着本发明所述的覆膜铁的附着性和耐蚀性。

在一些实施方案中，本发明的高抗性覆膜铁中基板的表面粗糙度为 $0.25\sim 0.30\ \mu\text{m}$ 。

该三层结构的聚酯薄膜，其上层（热覆合层）能够很好地满足基板和薄膜之间的热覆合，具备优良的附着性能，能够满足加工成形，同时下层（阻隔层）能够提供良好的阻隔性，满足高抗性的要求，而中间层为过渡层，避免了非覆合层因受热导致的结构破坏，能够防止薄膜变形过程中的分层。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述基板为镀铬板。

当然在其他的实施方式中，基板也可以为其他板材，例如镀锡板。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述基板的表面涂油，所述基板的表面涂油量为 $1.5\sim 3.5\text{mg}/\text{m}^2$ 。

一般来说，基板涂油主要目的是防锈和润滑防摩擦。然而本案发明人发现过多的涂油容易对覆膜后的界面附着性能产生负面影响。在正常使用过程中，覆膜铁经制罐变形后会导致界面附着性下降从而影响其耐蚀性，基于此，本发明降低基板表面涂油量为 $1.5\sim 3.5\text{mg}/\text{m}^2$ ，以保证更好的界面附着性能。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，涂油种类选自下述各项的至少其中之一：癸二酸二辛酯（DOS）、棉籽油（CSO）、乙酰柠檬酸三正丁酯（ATBC）。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述改性共聚聚酯的熔点为 220~232℃。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述改性共聚聚酯采用间苯二甲酸或脂肪族二元醇对聚酯进行共聚改性而得到。在一些实施方案中，所述改性共聚聚酯采用间苯二甲酸或脂肪族二元醇对聚对苯二甲酸乙二醇酯进行共聚改性而得到。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述脂肪族二元醇选自下述各项的至少其中之一：丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇。

更进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述脂肪族二元醇选自：新戊二醇和/或 1,4-环己烷二甲醇。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述非改性均聚聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述非改性均聚聚酯的熔点为 250~260℃。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述中间层中的改性共聚聚酯的质量百分比为 20%~80%。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述中间层中的均聚聚酯为非改性均聚聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述中间层中的改性共聚聚酯与所述热覆合层中的改性共聚聚酯相同，所述中间层中的均聚聚酯与所述阻隔层中的非改性均聚聚酯相同。

更进一步地，所述中间层中的改性共聚聚酯的质量百分比为 30%~70%，例如 30%~50%。

进一步地，在本发明所述的高抗性覆膜铁中，所述聚酯薄膜的厚度为 20~35 μm。

更进一步地，所述聚酯薄膜的厚度为 $25\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

更进一步地，所述聚酯薄膜中，热覆合层的厚度为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ ，中间层的厚度为 $10\sim 15\ \mu\text{m}$ ，阻隔层的厚度为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

本发明的另一目的在于提供一种高抗性覆膜铁的制造方法，采用该方法可以制得具有高抗性的覆膜铁产品。

基于上述目的，本发明还提供了如上述所述的高抗性覆膜铁的制造方法，其包括步骤：

- (1) 对基板进行加热预处理；
- (2) 薄膜热覆合；
- (3) 冷却挤干。

进一步地，在本发明所述的制造方法的加热预处理步骤中，将表面涂油的基板加热至 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

将基板加热至温度 $150\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，有利于基板表面涂油的挥发，进一步降低基板表面的涂油量。待涂油挥发后，可以通过感应加热辊使基板温度达到覆膜温度目标值并保持稳定。

进一步地，在本发明所述的制造方法中，在薄膜热覆合步骤中，控制覆膜速度为 $60\sim 120\text{m/min}$ 。

进一步地，在本发明所述的制造方法的冷却挤干步骤中，先采用喷水的方式将覆膜铁冷却到 80°C 以下，然后在水淬槽中进行水淬，然后挤干辊挤干。

本发明所述的高抗性覆膜铁具有如下优点以及有益效果：

本发明采取低粗糙度、低涂油的基板，经表面加热预处理除油，再将三层结构的聚酯薄膜通过层压热覆在基板上，形成一种能满足高抗性需求，尤其以抗盐、抗硫为主的覆膜铁产品。

本发明采用的三层结构聚酯薄膜，其上层能够很好地满足基板和薄膜之间的热覆合，下层能够提供良好的阻隔性，满足高抗性的要求，而中间层为过渡层，能够防止薄膜变形过程中的分层。

在本发明的一些优选实施方式中，本发明采用粗糙度 R_a 值范围为 $0.15\sim 0.35\ \mu\text{m}$ ，表面涂油量 $1.5\sim 3.5\text{mg/m}^2$ 的基板，能够有效地提高覆膜铁的界面附着性能，在制罐变形后满足高抗性的要求。

本发明所述的覆膜铁在制罐成形后，采用 3wt%NaCl 溶液和半胱氨酸模拟溶液，经过 $121^{\circ}\text{C} \times 60\text{min}$ 的高温杀菌，内壁无泛白、白泡、硫化斑等异常现象，能够满足内容物为鱼、肉等食品高抗性需求。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例对本发明所述的高抗性覆膜铁及其制造方法做进一步的解释和说明，然而该解释和说明并不对本发明的技术方案构成不当限定。

实施例 1-6 及对比例 1-2

在本发明中，实施例 1-6 的覆膜铁均采用以下步骤制得：

(1) 采用感应加热器对镀铬或镀锡基板进行加热预处理：其中基板的表面粗糙度 Ra 为 $0.15 \sim 0.35\mu\text{m}$ ，基板表面的涂油量为 $1.5 \sim 3.5\text{mg}/\text{m}^2$ ，将基板加热至温度 $150 \sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 薄膜热覆合：以覆膜速度 $60 \sim 120\text{m}/\text{min}$ ，通过覆膜辊将具有三层结构的聚酯薄膜热覆合在基板上。其中聚酯薄膜在厚度方向上从上往下依次包括热覆合层、中间层和阻隔层，其中热覆合层由改性共聚聚酯构成，所述中间层为改性共聚聚酯和均聚聚酯的混合物，所述阻隔层由非改性均聚聚酯构成，非改性均聚聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯，改性共聚聚酯采用间苯二甲酸或脂肪族二元醇对聚对苯二甲酸乙二醇酯进行共聚改性而得到，中间层中的改性共聚聚酯与热覆合层中的改性共聚聚酯相同，中间层中的均聚聚酯与阻隔层中的非改性均聚聚酯相同。聚酯薄膜的热覆合层与基板接触。

在一些实施方式中，改性共聚聚酯采用间苯二甲酸或脂肪族二元醇对聚酯进行共聚改性而得到。其中，脂肪族二元醇可以选自：新戊二醇和/或 1,4-环己烷二甲醇。

需要说明的是，虽然下述各实施例没有列出，但是脂肪族二元醇也可以选自下述各项的至少其中之一：丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇。

在一些实施方式中，改性共聚聚酯的熔点可以为 $220 \sim 232^{\circ}\text{C}$ 。非改性均聚聚酯的熔点为 $250 \sim 260^{\circ}\text{C}$ 。中间层中的改性共聚聚酯的质量百分比为 20%~80%。

在一些实施方式中，聚酯薄膜的厚度为 20~35 μm，其中，热覆合层的厚度为 5-10 μm，中间层的厚度为 10-15 μm，阻隔层的厚度为 5-10 μm。

(3) 冷却挤干：先采用喷水的方式将覆膜铁冷却到≤80℃，然后在水淬槽中进行水淬，然后挤干辊挤干。

表 1、表 2-1 和表 2-2 列出了本发明实施例 1-6 和对比例 1-2 的具体工艺参数。

本发明中，基板的表面粗糙度 Ra 的测试标准为：GB/T 1031-2016 产品几何技术规范(GPS) 表面结构 轮廓法 表面粗糙度参数及其数值。

表 1.

	基板种类	基板 Ra (μm)	基板涂油量 (mg/m ²)	涂油种类	预热温度 (℃)
实施例 1	镀铬基板	0.35	3.5	DOS	180
实施例 2	镀铬基板	0.35	1.5	DOS	180
实施例 3	镀铬基板	0.30	3.5	DOS	170
实施例 4	镀铬基板	0.25	1.5	DOS	170
实施例 5	镀铬基板	0.20	2.0	ATBC	170
实施例 6	镀铬基板	0.15	1.5	CSO	150
对比例 1	镀铬基板	<u>0.40</u>	1.5	DOS	180
对比例 2	镀铬基板	<u>0.40</u>	<u>5</u>	DOS	180

表 2-1.

	聚酯薄膜 厚度 (μm)	改性共聚 聚酯的熔 点 (℃)	对聚酯进 行共聚改 性的成分	均聚聚酯 的熔点 (℃)	中间层中 的改性共 聚聚酯的 质量百分 比 (%)	覆膜速度 (m/min)	喷水冷却 终冷温度 (℃)
实施例 1	20	220	间苯二甲 酸	250	20	120	80
实施例 2	20	224	新戊二醇	250	20	100	80
实施例 3	28	228	间苯二甲	255	30	100	80

			酸				
实施例 4	28	228	1,4-环己烷 二甲醇	250	50	80	70
实施例 5	35	232	1,4-环己烷 二甲醇	260	80	80	70
实施例 6	35	232	间苯二甲 酸	260	70	60	70
对比例 1	15	228	间苯二甲 酸	250	10	120	80
对比例 2	15	224	间苯二甲 酸	250	90	100	70

表 2-2.

	热覆合层厚度（ μm ）	中间层厚度（ μm ）	阻隔层厚度（ μm ）
实施例 1	5	10	5
实施例 2	5	10	5
实施例 3	8	12	8
实施例 4	8	12	8
实施例 5	10	15	10
实施例 6	10	15	10
对比例 1	4	7	4
对比例 2	4	7	4

将采用本发明上述工艺最终制得的实施例 1-6 的覆膜铁和对比例 1-2 的对比覆膜铁分别取样，并对各实施例和对比例样品进行界面附着性能、抗盐性能、抗硫性测试，并将上述试验测试结果列于下述表 3 之中。其中界面附着性能、抗盐性能、抗硫性测试方法如下：

界面附着性能：采用划格杯突胶带剥离法测量变形后的附着力。取 10cm × 10cm 大小的覆膜铁，间隔 5mm 在平板上划“井”字格，划透薄膜（注意不要把

基板划破)后采用杯突变形,保持杯突最高点在“井”字中间区域。然后将试样放入压力蒸汽灭菌器,采用 121℃*60min 高温杀菌处理。取出样板后观察划格处,尤其是“井”字格交叉点是否有薄膜剥离,以此来评价薄膜附着性能。

抗盐性能:将覆膜铁冲罐(罐型 538)后,将覆膜罐灌装 3wt%NaCl 溶液,封盖后在 121℃温度条件下高温蒸煮 30min,待冷却后将试样取出观察表面是否有泛白、起泡、膜脱落等异常现象。以此来评价覆膜金属板的抗盐性能。

抗硫性能:将覆膜铁冲罐(罐型 538)后,将覆膜罐灌装半胱氨酸模拟溶液(抗硫试验试剂:将 0.56 g L 半胱氨酸、3.6 g 磷酸二氢钾和 7.2 g 磷酸氢二钠溶解定容到 1000 mL),封盖后在 121℃温度条件下高温蒸煮 60min,待冷却后将试样取出观察表面是否有泛白、硫化斑、膜脱落等异常现象。以此来评价覆膜金属板的抗硫性能。

表 3 列出了实施例 1-6 和对比例 1-2 的覆膜铁的相关性能测试结果。

表 3.			
编号	附着性能	抗硫性能	抗盐性能
实施例 1	◎	○	○
实施例 2	◎	○	○
实施例 3	◎	◎	◎
实施例 4	◎	◎	◎
实施例 5	○	◎	◎
实施例 6	○	◎	◎
对比例 1	○	△	△
对比例 2	△	×	×

注:在上述表 3 之中,“×”表示对应性能不合格;“△”表示对应性能合格;“○”表示对应性能良;“◎”表示对应性能优。其中,评价标准见下表 4。

表 4.			
评价等级	附着性能	抗硫性能	抗盐性能
优	无剥离	无泛白	无白泡无变色
良	剥离长度≤0.5mm	罐底轻微泛白	无白泡,罐底罐身有轻微变色
合格	0.5mm<剥离长度≤1.0mm	罐底罐身轻微泛白	罐身有 1-2 个白泡

不合格	剥离长度>1.0mm	罐底罐身起泡脱膜	罐身有>2个白泡
-----	------------	----------	----------

由表 3 可以看出，本发明实施例 1-6 的覆膜铁具有优异的表面附着性能，同时其还具有优异的抗盐、抗硫性能。

本发明所述的覆膜铁在制罐成形后，采用 3wt%NaCl 溶液和半胱氨酸模拟溶液，经过 121℃×60min 的高温杀菌，内壁无泛白、白泡、硫化斑等异常现象，能够满足内容物为鱼、肉等食品高抗性需求。

需要说明的是，本案中各技术特征的组合方式并不限本案权利要求中所记载的组合方式或是具体实施例所记载的组合方式，本案记载的所有技术特征可以以任何方式进行自由组合或结合，除非相互之间产生矛盾。

还需要注意的是，以上所列举的实施例仅为本发明的具体实施例。显然本发明不局限于以上实施例，随之做出的类似变化或变形是本领域技术人员能从本发明公开的内容直接得出或者很容易便联想到的，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种高抗性覆膜铁，其包括基板和覆合在基板表面的聚酯薄膜，其特征在于：

所述基板的表面粗糙度为 $0.15\sim 0.35\mu\text{m}$ ；

所述聚酯薄膜在厚度方向上从上往下依次包括热覆合层、中间层和阻隔层，其中热覆合层由改性共聚聚酯构成，所述中间层为改性共聚聚酯和均聚聚酯的混合物，所述阻隔层由非改性均聚聚酯构成。

2. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述基板为镀铬板。
3. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述基板的表面涂油，所述基板的表面涂油量为 $1.5\sim 3.5\text{mg}/\text{m}^2$ 。
4. 如权利要求 3 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，涂油种类选自下述各项的至少其中之一：癸二酸二辛酯、棉籽油、乙酰柠檬酸三正丁酯。
5. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述改性共聚聚酯的熔点为 $220\sim 232^\circ\text{C}$ 。
6. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述改性共聚聚酯采用间苯二甲酸或脂肪族二元醇对聚酯进行共聚改性而得到。
7. 如权利要求 6 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述脂肪族二元醇选自下述各项的至少其中之一：丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇。
8. 如权利要求 7 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述脂肪族二元醇选自：新戊二醇和/或 1,4-环己烷二甲醇。
9. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述非改性均聚聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯。
10. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述非改性均聚聚酯的熔点为 $250\sim 260^\circ\text{C}$ 。
11. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述中间层中的改性共聚聚酯的质量百分比为 $20\%\sim 80\%$ 。
12. 如权利要求 1 所述的高抗性覆膜铁，其特征在于，所述聚酯薄膜的厚度为

20~35 μm 。

13. 如权利要求 1-12 中任意一项所述的高抗性覆膜铁的制造方法，其特征在于，包括步骤：
 - (1) 对基板进行加热预处理；
 - (2) 薄膜热覆合；
 - (3) 冷却挤干。
14. 如权利要求 13 所述的制造方法，其特征在于，在加热预处理步骤中，将表面涂油的基板加热至 150~180℃；和/或，在薄膜热覆合步骤中，控制覆膜速度为 60~120m/min。
15. 如权利要求 13 所述的制造方法，其特征在于，在冷却挤干步骤中，先采用喷水的方式将覆膜铁冷却到 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ ，然后在水淬槽中进行水淬，然后挤干辊挤干。