



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116529067 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 01

(21) 申请号 202280007709.7

(22) 申请日 2022.02.21

(30) 优先权数据

2021-028367 2021.02.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.05.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/006986 2022.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/181549 JA 2022.09.01

(71) 申请人 凸版印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 福上美季

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 白丽

(51) Int.Cl.

B32B 9/00 (2006.01)

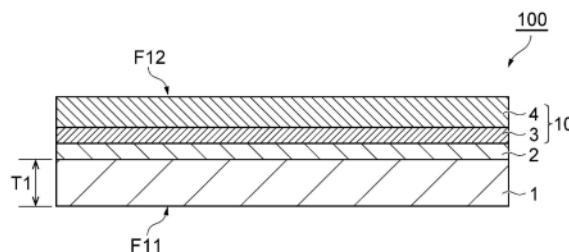
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

阻隔膜及层叠体

(57) 摘要

本发明的阻隔膜为具备含有聚烯烃的基材膜的阻隔膜,其中,在使用荧光X射线分析装置对阻隔膜的两面进行分析时,由两面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以基材膜的厚度而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度)为 $0.015\text{kcps}/\mu\text{m}$ 以下。



1. 一种阻隔膜,其为具备含有聚烯烃的基材膜的阻隔膜,

其中,在使用荧光X射线分析装置对所述阻隔膜的两面进行分析时,由两面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以所述基材膜的厚度而得到的值、即氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度为0.015kcps/ μm 以下。

2. 根据权利要求1所述的阻隔膜,其进一步具备形成于所述基材膜的至少一个面上的气体阻隔层。

3. 根据权利要求2所述的阻隔膜,其中,所述气体阻隔层包含含有无机氧化物的蒸镀层。

4. 根据权利要求3所述的阻隔膜,其中,所述无机氧化物包含氧化铝、氧化硅或它们的混合物。

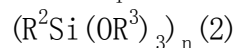
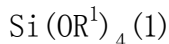
5. 根据权利要求2~4中任一项所述的阻隔膜,其中,所述气体阻隔层包含气体阻隔性被覆层。

6. 根据权利要求5所述的阻隔膜,其中,所述气体阻隔性被覆层是使用气体阻隔性被覆层形成用组合物形成的层,所述气体阻隔性被覆层形成用组合物含有:

下述通式(1)所示的硅化合物及其水解物中的至少一种;

下述通式(2)所示的硅化合物及其水解物中的至少一种;以及

具有羟基的水溶性高分子,



通式(1)及(2)中, R^1 及 R^3 各自独立地表示 CH_3 、 C_2H_5 或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, R^2 表示有机官能团, n 表示1以上的整数。

7. 根据权利要求5所述的阻隔膜,其中,

所述气体阻隔性被覆层是使用含有聚氨酯树脂、具有羟基的水溶性高分子、以及固化剂的气体阻隔性被覆层形成用组合物形成的层,

所述聚氨酯树脂包含含有酸基的含酸基聚氨酯树脂与具有氨基的多胺化合物的反应产物。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的阻隔膜,其中,所述聚烯烃为聚丙烯。

9. 一种层叠体,其为具备2个以上含有聚烯烃的树脂膜的层叠体,

其中,将各树脂膜从所述层叠体上剥离,使用荧光X射线分析装置对全部所述树脂膜的两面进行分析时,由全部所述树脂膜的全部面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以所述层叠体的厚度而得到的值、即氯的荧光X射线强度之和/层叠体的厚度为0.015kcps/ μm 以下。

阻隔膜及层叠体

技术领域

[0001] 本公开涉及阻隔膜及层叠体,特别是涉及适合回收利用的阻隔膜及层叠体。

背景技术

[0002] 近年来,塑料垃圾所导致的海洋污染等环境问题、废弃物问题在世界范围内变得深刻,全世界达成了这逐渐成为地球规模的威胁的共识。日本国内也在2019年5月由环境省制定了用于综合推进塑料的资源循环的“塑料资源循环战略”,明文规定在2035年之前通过100%再使用/回收利用等将使用过的塑料有效活用。

[0003] 为了应对这种社会形势,对适于材料回收利用的包装材料的要求有所提高。在回收利用中,通常采用裁剪所回收的包装材料并根据需要进行分类、洗涤之后、使用挤出机进行熔融混合的工序。

[0004] 在材料回收利用中,层叠有尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚烯烃等多个树脂的包装材料具有各层树脂的分离回收困难的问题。因此,最近包装材料的单一材料化(单一原材料化)的动向逐渐加速。

[0005] 另一方面,在包装材料的领域中,为了抑制内容物的品质劣化多要求气体阻隔性的功能。此时,虽然可使用铝箔或透明气体阻隔性膜,但铝箔从环境方面、内容物可视性的方面出发有时会成为问题,通常是使用透明气体阻隔膜。从包装材料的单一材料化的观点出发,对基材中使用了聚丙烯膜的阻隔膜的要求有所提高,如专利文献1及专利文献2那样还提出了用于对应该要求的提案。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2000-254994号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2016/158794号

发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 但是,在对阻隔膜进行材料回收利用时,具有有时树脂会劣化而着色、不适于回收利用的问题。树脂的劣化在将包装材料熔融混合的工序中容易发生。

[0012] 因此,本公开的目的在于提供能够抑制回收利用时的着色的回收利用性优异的阻隔膜及层叠体。

[0013] 用于解决技术问题的手段

[0014] 为了达成上述目的,本公开提供一种阻隔膜,其为具备含有聚烯烃的基材膜的阻隔膜,其中,在使用荧光X射线分析装置对上述阻隔膜的两面进行分析时,从两面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以上述基材膜的厚度而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度)为 $0.015\text{kcps}/\mu\text{m}$ 以下。

[0015] 阻隔膜的基材膜中使用的聚丙烯或聚乙烯等烯烃系树脂易于因热被氧化,在高温

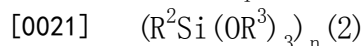
下发生熔融时易发生氧化分解反应。伴随着氧化分解反应,树脂的机械性质、物理性质发生劣化,进而反应进行时,树脂会发生碳化,可见外观变色为茶色或黑色。如此发生了氧化分解反应的树脂难以作为回收利用品使用。本发明人反复进行深入研究的结果发现,存在于阻隔膜中的氯变成烯烃系树脂的氧化分解反应的催化剂,具有促进氧化分解反应的功能;以及促进氧化分解所需的氯的存在量随膜的厚度而改变。进而发现,通过使得使用荧光X射线分析装置分析阻隔膜的两面时、从两面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以基材膜的厚度而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度)为0.015kcps/ μm 以下,可以抑制在回收利用时阻隔膜中的聚烯烃被氧化分解,可以抑制着色。因此,满足上述条件的阻隔膜可以抑制回收利用时的着色、具有优异的回收利用性。

[0016] 上述阻隔膜还可以进一步具备形成于上述基材膜的至少一个面上的气体阻隔层。通过具备上述气体阻隔层,阻隔膜的气体阻隔性提高。另外,存在于阻隔膜中的氯除了来自于基材膜自身之外,还来自于气体阻隔层。但是,通过使上述值(氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度)为0.015kcps/ μm 以下,即便是存在来自于气体阻隔层的氯,也可抑制回收利用时的着色。因此,可以提供回收利用性及气体阻隔性优异的阻隔膜。

[0017] 上述气体阻隔层还可以包含含有无机氧化物的蒸镀层。上述无机氧化物还可以包含氧化铝、氧化硅或它们的混合物。气体阻隔层通过具备上述蒸镀层,可以进一步提高阻隔膜的气体阻隔性。

[0018] 上述气体阻隔层还可以包含气体阻隔性被覆层。通过气体阻隔层具备上述气体阻隔性被覆层,可以进一步提高阻隔膜的气体阻隔性。另外,通过在蒸镀层上形成气体阻隔性被覆层,可以保护蒸镀层。

[0019] 上述气体阻隔性被覆层还可以是使用气体阻隔性被覆层形成用组合物形成的层,该气体阻隔性被覆层形成用组合物含有:下述通式(1)所示的硅化合物及其水解物中的至少一种;下述通式(2)所示的硅化合物及其水解物中的至少一种;以及具有羟基的水溶性高分子。



[0022] [通式(1)及(2)中, R^1 及 R^3 各自独立地表示 CH_3 、 C_2H_5 或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, R^2 表示有机官能团, n 表示1以上的整数。]

[0023] 另外,上述气体阻隔性被覆层还可以是使用含有聚氨酯树脂、具有羟基的水溶性高分子、以及固化剂的气体阻隔性被覆层形成用组合物所形成的层。这里,上述聚氨酯树脂还可以包含含有酸基的含酸基聚氨酯树脂与具有氨基的多胺化合物的反应产物。

[0024] 气体阻隔性被覆层是使用上述任一种气体阻隔性被覆层形成用组合物所形成的层时,可以减少上述值(氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度),可以进一步提高回收利用性,同时可以获得更为优异的气体阻隔性。

[0025] 上述阻隔膜中,上述聚烯烃还可以是聚丙烯。此时,可以提高阻隔膜的耐热性。

[0026] 本公开还提供一种层叠体,其为具有2个以上含有聚烯烃的树脂膜的层叠体,其中,将各树脂膜从上述层叠体上剥离,使用荧光X射线分析装置对全部上述树脂膜的两面进行分析时,由全部上述树脂膜的全部面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以上述层叠体的厚度而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/层叠体的厚度)为0.015kcps/ μm 以下。

[0027] 在具备2个以上含有聚烯烃的树脂膜的层叠体中,通过使得由各树脂膜的全部面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以层叠体的厚度而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/层叠体的厚度)为 $0.015\text{kcps}/\mu\text{m}$ 以下,可以抑制在回收利用时阻隔膜中的聚烯烃被氧化分解,可以抑制着色。因此,满足上述条件的层叠体可以抑制回收利用时的着色、可以具有优异的回收利用性。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本公开,可以提供能够抑制回收利用时的着色的回收利用性优异的阻隔膜及层叠体。

附图说明

[0030] 图1为表示本公开的阻隔膜的一个实施方式的示意截面图。

[0031] 图2为表示本公开的层叠体的一个实施方式的示意截面图。

具体实施方式

[0032] 以下,详细地说明本公开的实施方式。

[0033] 本实施方式的阻隔膜具备含有聚烯烃的基材膜。另外,使用荧光X射线分析装置对阻隔膜的两面进行分析时,由两面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以上述基材膜的厚度而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度)为 $0.015\text{kcps}/\mu\text{m}$ 以下。

[0034] 本实施方式的层叠体具备2个以上的含有聚烯烃的树脂膜。另外,将各树脂层从上述层叠体上剥离,使用荧光X射线分析装置对全部上述树脂膜的两面进行分析时,由全部上述树脂膜的全部面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以上述层叠体的厚度而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/层叠体的厚度)为 $0.015\text{kcps}/\mu\text{m}$ 以下。

[0035] 本说明书中,将上述(氯的荧光X射线强度之和/基材膜的厚度)的值及上述(氯的荧光X射线强度之和/层叠体的厚度)的值称作“氯量”(单位: $\text{kcps}/\mu\text{m}$)。

[0036] <阻隔膜>

[0037] 本实施方式的阻隔膜至少具备含有聚烯烃的基材膜,还可以具有除基材膜以外的其它层。阻隔膜还可以进一步具备形成在基材膜的至少一个面上的气体阻隔层。该气体阻隔层可以具有含有无机氧化物的蒸镀层、以及气体阻隔性被覆层中的一者或两者。进而,阻隔膜还可以在基材膜与气体阻隔层之间具备锚涂层。

[0038] 图1为表示一个实施方式的阻隔膜的示意截面图。图1所示的阻隔膜100依次具备基材膜1、锚涂层2、及气体阻隔层10。气体阻隔层10具备蒸镀层3和气体阻隔性被覆层4。以下对构成阻隔膜的各层进行说明。

[0039] [基材膜1]

[0040] 基材膜1是成为支撑体的层,含有聚烯烃。基材膜1可以是以聚烯烃为主成分的聚烯烃膜。这里,“主成分”是指膜中的含有率为50质量%以上的成分。基材膜1中的聚烯烃的含量以基材膜1总量为基准计可以为50质量%以上、还可以为80质量%以上、还可以为100质量%。基材膜1中的聚烯烃的含量越高,则回收利用性越高。

[0041] 作为聚烯烃,可举出聚乙烯及聚丙烯等,从耐热性的观点出发,优选聚丙烯。作为聚丙烯,从耐热性的观点出发,优选使用作为丙烯的均聚物的均聚丙烯。但若是不损害耐热

性的范围,则还可以使用包含 α -烯烃的共聚物、或者均聚丙烯与除其之外的聚丙烯的共混物。另外,以提高密合性为目的,还可以在聚丙烯膜的表面层上配置上述共聚物或共混物。

[0042] 基材膜1可以是经拉伸的膜,还可以是未拉伸的膜。作为基材膜1使用的聚丙烯膜可以是上述聚丙烯树脂片材化并利用通常手段将该片材拉伸而在单轴或双轴上进行取向的膜;还可以是未拉伸膜。

[0043] 基材膜1中还可以根据目的添加公知的添加剂,例如抗氧化剂、稳定剂、硬脂酸钙、脂肪酸酰胺、芥酸酰胺等润滑剂、防静电剂等有机添加剂、二氧化硅、沸石、SYLOID、水滑石、硅粒子等粒子状润滑剂等。

[0044] 作为基材膜1中使用的均聚丙烯及丙烯共聚物等聚烯烃树脂,还可以使用经回收利用的树脂,还可以使用将植物等生物质来源的原料聚合所获得的树脂。使用这些树脂时,可以单独使用,也可以与由通常的化石燃料聚合而成的树脂混合后使用。

[0045] 基材膜1的厚度(图1中的厚度T1)并无特别限定。可根据需要使所述厚度为6~200 μm ,从获得优异的回收利用性和优异的耐冲击性的观点出发,可以为9~50 μm 、还可以为12~38 μm 。

[0046] [锚涂层2]

[0047] 还可以在基材膜1的层叠蒸镀层3的面上设置锚涂层(底涂层)2。锚涂层2可以起到提高基材膜1与蒸镀层3的密合性能、提高基材膜1表面的平滑性、以及抑制因基材膜1的伸展所导致的蒸镀层3发生开裂等的效果。此外,通过平滑性提高,易于没有缺陷地、均匀地成膜蒸镀层3,易于表现高阻隔性。锚涂层2可以使用锚涂层形成用组合物(锚涂剂)形成。

[0048] 作为锚涂剂中使用的树脂,例如可举出丙烯酸树脂、环氧树脂、丙烯酸氨基甲酸酯系树脂、聚酯系聚氨酯树脂、聚醚系聚氨酯树脂等。可以使用包含这些树脂或者包含发生反应形成这些树脂的成分的锚涂剂来形成锚涂层2。

[0049] 锚涂层2的厚度并无特别限定,优选为0.01~5 μm 的范围、更优选为0.03~3 μm 的范围、特别优选为0.05~2 μm 的范围。锚涂层2的厚度为上述下限值以上时,具有获得更充分的层间粘接强度的倾向,而为上述上限值以下时,具有易于表现所希望的气体阻隔性的倾向。

[0050] [蒸镀层3]

[0051] 为了赋予阻隔性,还可以在基材膜1的至少单侧的面上层叠包含无机氧化物的蒸镀层3。包含无机氧化物的蒸镀层3由氧化铝、氧化硅、氧化锡、氧化镁、或它们的混合物等无机氧化物的蒸镀膜形成,只要是具有透明性、且具有氧、水蒸气等的气体阻隔性的层即可。考虑到各种杀菌耐受性时,其中特别是更优选使用氧化铝及氧化硅。但是,本实施方式的蒸镀层3中使用的材料并不限于上述无机氧化物,只要是适合上述条件的材料就可以使用。

[0052] 蒸镀层3的厚度随所用无机氧化物的种类或构成而最佳条件不同,但通常优选为5~300nm的范围内,可适当选择其值。蒸镀层3的厚度可以为5~100nm。膜厚为5nm以上时,则易于获得均匀的膜,而且由于膜厚充分,具有可以充分地发挥作为气体阻隔层的功能的倾向。另一方面,当膜厚为300nm以下时,具有薄膜易于保持柔性、可以抑制因在成膜后弯折、拉伸等外因而在薄膜中产生龟裂的倾向。由于更易获得这些效果,蒸镀层3的厚度更优选为10~150nm的范围内。

[0053] 作为在基材膜1上形成蒸镀层3的方法存在多种,可以利用通常的真空蒸镀法形成。另外,还可以使用作为其它薄膜形成方法的溅射法或离子镀法、等离子体气相沉积法

(CVD)等。但是,考虑到生产率时,目前真空蒸镀法最为优异。作为真空蒸镀法的加热手段,优选使用电子束加热方式或电阻加热方式、感应加热方式中的任一个方式,但考虑到蒸发材料的选择性宽度时,更优选使用电子束加热方式。另外,为了提高蒸镀层3与基材膜1的密合性及蒸镀层3的致密性,还可以使用等离子辅助法或离子束辅助法进行蒸镀。另外,为了提高蒸镀膜的透明性,即便使用在蒸镀时吹入氧等各种气体等的反应蒸镀也完全没有关系。

[0054] 为了增强基材膜1与蒸镀层3的密合性,可以对基材膜1的表面进行等离子体处理、电晕处理等表面处理,还可以在基材膜1与蒸镀层3之间设置上述锚涂层2。通过实施这些表面处理或者设置锚涂层2,加热杀菌后的密合性或阻隔性等性能提高。

[0055] [气体阻隔性被覆层4]

[0056] 为了保护蒸镀层3、补足阻隔性,还可以在蒸镀层3上设置气体阻隔性被覆层4。气体阻隔性被覆层4只要是能够达成上述目的且是具备回收利用适合性的材质,则无特别限定。作为用于形成气体阻隔性被覆层4的气体阻隔性被覆层形成用组合物,例如可以使用将1种以上的硅化合物或其水解物与水溶性高分子混合而成的溶液;将1种以上的硅化合物或其水解物与水溶性高分子、无机层状化合物、硅烷偶联剂混合而成的溶液;或者将水性聚氨酯树脂于水溶性高分子混合而成的溶液等。通过将上述气体阻隔性被覆层形成用组合物涂布在蒸镀层3上之后进行加热干燥,可以形成气体阻隔性被覆层4。在不损害气体阻隔性的范围内,还可以在气体阻隔性被覆层形成用组合物中根据需要添加异氰酸酯化合物、硅烷偶联剂、分散剂、稳定化剂、粘度调节剂、着色剂等公知的添加剂。

[0057] 作为气体阻隔性被覆层形成用组合物的例子,可举出含有下述通式(1)所示的硅化合物及其水解物中的至少1种、下述通式(2)所示的硅化合物及其水解物中的至少1种、以及具有羟基的水溶性高分子的组合物。通过使用上述气体阻隔性被覆层形成用组合物,阻隔膜及层叠体可以减少它们的氯量、提高回收利用性,同时可以具有优异的气体阻隔性。

[0058] $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ (1)

[0059] $(\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}^3)_3)_n$ (2)

[0060] [通式(1)及(2)中, R^1 及 R^3 各自独立地表示 CH_3 、 C_2H_5 或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$, R^2 表示有机官能团, n 表示1以上的整数。]

[0061] 作为上述通式(1)所示的化合物,例如只要是 R^1 表示 CH_3 、 C_2H_5 或 $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$,则可以使用任一种物质,其中优选四乙氧基硅烷。

[0062] 作为具有羟基的水溶性高分子,可举出聚乙烯醇及其改性体、聚丙烯酸、淀粉、纤维素类等。其中,从获得更优异的气体阻隔性的观点出发,优选聚乙烯醇及其改性体。通过使用水溶性高分子,可以对气体阻隔性被覆层赋予柔软性,抑制裂纹的发生。

[0063] 通过气体阻隔性被覆层形成用组合物包含上述通式(2)所示的化合物或其水解物,可以提高气体阻隔性被覆层的耐水性。上述通式(2)所示的化合物中, R^2 所示的有机官能团优选包含乙烯基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、脲基、以及异氰酸酯基等疏水性官能团。 R^2 通过包含疏水性官能团,可以进一步提高气体阻隔性被覆层的耐水性。另外,通式(2)中的 n 可以为1以上的整数。

[0064] 通式(2)所示的化合物为多聚物时,优选三聚物,从进一步提高耐水性的观点出发,更优选通式 $(\text{NCO}-\text{R}^4\text{Si}(\text{OR}_3)_3)_3$ (式中, R^4 表示 $(\text{CH}_2)_m$, m 表示1以上的整数)所示的1,3,5-

三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰酸酯。其为3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷的缩合体。

[0065] 在气体阻隔性被覆层形成用组合中,上述各成分的配合量并无特别限定,当将 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 换算为 SiO_2 、将 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OR}_3)_3$ 换算为 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 时,固体成分的配合比以质量比计可以为 $\text{SiO}_2/(\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3/\text{水溶性高分子})=100/100\sim 100/30$ 的范围内。

[0066] 另外,作为气体阻隔性被覆层形成用组合物的另一例,可举出含有下属聚氨酯树脂、具有羟基的水溶性高分子、以及固化剂的组合物,上述聚氨酯树脂包含含有酸基的含酸基聚氨酯树脂与具有氨基的多胺化合物的反应产物。通过使用上述气体阻隔性被覆层形成用组合物,阻隔膜及层叠体可以减少它们的氯量、可以提高回收利用性,同时可以具有优异的气体阻隔性。

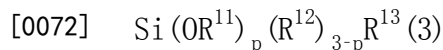
[0067] 上述含酸基聚氨酯树脂只要是能够与构成上述聚氨酯树脂的上述多胺化合物的氨基键合即可,作为酸基,可举出羧基及磺酸基等。作为含酸基聚氨酯树脂,例如可使用具有包含环状烃的结构单元和包含链状烃的结构单元者。作为含酸基聚氨酯树脂,具体地可举出羧酸改性聚氨酯树脂及磺酸改性聚氨酯树脂等。这些物质可单独使用或者组合使用2种以上。

[0068] 上述多胺化合物的氨基可以是伯氨基、仲氨基、叔氨基中的任一种。作为多胺化合物,具体地可举出亚烷基二胺类、聚亚烷基多胺类等。这些物质可单独使用或者组合使用2种以上。

[0069] 作为具有羟基的水溶性高分子,可举出聚乙烯醇及其改性体、聚丙烯酸、淀粉、纤维素类等。其中,从获得更优异的气体阻隔性的观点出发,优选聚乙烯醇及其改性体。

[0070] 作为固化剂,只要是能够使气体阻隔性被覆层形成用组合物固化的固化剂,则无特别限定。固化剂还可以是硅烷偶联剂。

[0071] 作为硅烷偶联剂,例如可举出下述通式(3)所示的化合物。



[0073] 上述通式(3)中, R^{11} 表示甲基、乙基等烷基, R^{12} 表示被烷基、芳烷基、芳基、链烯基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰氧基取代的烷基等1价有机基团, R^{13} 表示1价的有机官能团, p 表示1~3的整数。此外,当 R^{11} 或 R^{12} 存在多个时, R^{11} 之间或 R^{12} 之间可相同也可不同。作为 R^{13} 所示的1价有机官能团,可举出含有乙烯基、环氧基、巯基、氨基或异氰酸酯基的1价有机官能团。其中,作为1价有机官能团,优选含有环氧基者。此时,组合物可以通过固化而具有更为优异的耐热水性。

[0074] 作为硅烷偶联剂,例如可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等带有乙烯基的硅烷偶联剂;3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基乙基二乙氧基硅烷等带有环氧基的硅烷偶联剂;3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等带有巯基的硅烷偶联剂;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷等带有氨基的硅烷偶联剂;3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷等带有异氰酸酯基的硅烷偶联剂。这些硅烷偶联剂可以单独使用或者组合使用2种以上。

[0075] 在气体阻隔性被覆层形成用组合中,上述各成分的配合量并无特别限定,以气体阻隔性被覆层形成用组合物的固体成分总量为基准计,优选上述聚氨酯树脂的含有率为45质量%以上且75质量%以下、上述水溶性高分子的含有率为20质量%以上且35质量%以

下、且上述固化剂的含有率为5质量%以上且20质量%以下。通过满足该含有率,所得气体阻隔性被覆层可以具有优异的耐极端使用性且具有优异的耐热水性。

[0076] 上述气体阻隔性被覆层形成用组合中作为无机层状化合物可以含有无机层状矿物,也可以不含有无机层状矿物。无机层状矿物是指单位结晶层重叠而形成1个层状粒子的无机化合物。

[0077] 作为无机层状矿物,例如可举出层状硅酸盐矿物等含水硅酸盐。作为含水硅酸盐,具体地可举出埃洛石、高岭石、水埃洛石等高岭石族粘土矿物;叶蛇纹石、温石棉等叶蛇纹石族粘土矿物;蒙脱石、贝得石等蒙皂石族粘土矿物;蛭石等蛭石族粘土矿物;合成云母、白云母、金云母等云母等。这些物质可单独使用或者组合使用2种以上。

[0078] 以气体阻隔性被覆层形成用组合物的固体成分总量为基准计,优选无机层状矿物的含有率小于2质量%。此时,与无机层状矿物的含有率为2质量%以上时相比,可以提高所得气体阻隔性被覆层的层压强度。无机层状矿物的含有率还可以为0质量%。

[0079] 气体阻隔性被覆层4的厚度优选为 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 。当气体阻隔性被覆层4的厚度为 $2\mu\text{m}$ 以下时,具有易于减少阻隔膜及层叠体中的氯量、且易于抑制回收利用阻隔膜及层叠体时的着色的倾向。当气体阻隔性被覆层4的厚度为 $0.05\mu\text{m}$ 以上时,可以提高阻隔膜及层叠体的气体阻隔性。

[0080] <层叠体>

[0081] 本实施方式的层叠体具备2个以上含有聚烯烃的树脂膜,还可以具有除树脂膜以外的其它层。层叠体还可以进一步具备形成于一个树脂膜的至少一个面上的气体阻隔层。该气体阻隔层可以具有含有无机氧化物的蒸镀层、及气体阻隔性被覆层中的一者或两者。进而,层叠体还可以在树脂膜与气体阻隔层之间具备锚涂层。层叠体还可以在上述本实施方式的阻隔膜的一个面上进一步层叠有树脂膜而成。此时,阻隔膜中包含的基材膜为第一树脂膜,进一步层叠在阻隔膜上的树脂膜为第二树脂膜。第二树脂膜还可以介由粘接剂层层叠在阻隔膜上。第二树脂膜还可以是密封剂层。

[0082] 图2为表示一个实施方式的层叠体的示意截面图。图2所示的层叠体200具有在阻隔膜100的气体阻隔性被覆层4侧的面上介由粘接剂层5层叠有作为树脂膜的密封剂层6的结构。层叠体200中,作为含有聚烯烃的树脂膜,具备基材膜1及密封剂层6这2个层。

[0083] [粘接剂层5]

[0084] 作为粘接剂层5的材料,例如可以使用聚酯-异氰酸酯系树脂、氨基甲酸酯树脂、聚醚系树脂等。从提高耐热水性的观点出发,可优选使用双组分固化型的氨基甲酸酯系粘接剂。

[0085] [密封剂层6]

[0086] 密封剂层6是对层叠体200利用热封赋予密封性的层,且含有聚烯烃。密封剂层6可以是以聚烯烃为主成分的聚烯烃膜。这里,“主成分”是指膜中的含有率为50质量%以上的成分。密封剂层6中的聚烯烃的含量以密封剂层6总量为基准计可以为50质量%以上、还可以为80质量%以上、还可以为100质量%。密封剂层6中的聚烯烃的含量越高,则回收利用性越高。

[0087] 作为聚烯烃,可举出聚乙烯及聚丙烯等,从耐热性的观点出发,优选聚丙烯。作为聚丙烯,从热封性的观点出发,优选使用丙烯与 α -烯烃的共聚物或共混物。其中,优选使用

丙烯-乙烯无规共聚物或丙烯-乙烯嵌段共聚物。另外,密封剂层6和基材膜1优选使用相同种类的聚烯烃,例如在基材膜1中使用均聚丙烯时,优选密封剂层6中也使用均聚丙烯。

[0088] 密封剂层6中使用的聚烯烃膜可以是经拉伸的膜,还可以是未拉伸的膜,但从相比较于基材膜1降低热熔融合温度、使热封性变得良好的观点出发,优选未拉伸膜。此时,基材膜1优选为拉伸膜。

[0089] 密封剂层6中还可以根据目的添加公知的添加剂,例如抗氧化剂、稳定剂、硬脂酸钙、脂肪酰胺、芥酸酰胺等润滑剂、防静电剂等有机添加剂、二氧化硅、沸石、SYLOID、水滑石、硅粒子等粒子状润滑剂等。

[0090] 作为密封剂层6中使用的均聚丙烯及丙烯共聚物等聚烯烃树脂,还可以使用经回收利用的树脂,还可以使用将植物等生物质来源的原料聚合所获得的树脂。使用这些树脂时,可以是单独使用,也可以与由通常化石燃料聚合而成的树脂混合后使用。

[0091] 密封剂层6的厚度并无特别限定。根据用途可以使所述厚度为6~200 μm ,从获得优异的回收利用性和优异的耐冲击性的观点出发,可以为10~150 μm ,还可以为20~100 μm 。

[0092] 层叠体200整体的厚度(图2中的厚度T2)并无特别限定。根据用途可以使所述厚度为10~400 μm ,也可以为20~200 μm ,还可以为50~150 μm 。

[0093] 将阻隔膜100或层叠体200进行材料回收利用时,有将所回收的阻隔膜100或层叠体200粉碎、将粉碎物投入到挤出机中、在熔点以上的温度下进行熔融、将该熔融物制成颗粒进行再使用的方法。另外,还可以直接将熔融物成形而用于其它用途中。

[0094] 聚丙烯或聚乙烯等烯烃系树脂易于因热而被氧化,在高温下发生熔融时易发生氧化分解反应。伴随着氧化分解反应,树脂的机械性质、物理性质发生劣化,进而反应进行时,树脂会发生碳化,可见外观变色为茶色或黑色。如此发生了氧化分解反应的树脂无法作为回收利用品使用。

[0095] 本实施方式的具有回收利用适合性的阻隔膜100在利用荧光X射线分析装置对阻隔膜100的两面(图1中的F11及F12)进行分析时,由两面检测到的氯(C1)的荧光X射线强度之和除以基材膜1的厚度(图1中的T1)而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/基材膜1的厚度)需要为0.015kcps/ μm 以下。

[0096] 另外,对于本实施方式的具有回收利用适合性的层叠体200,将作为各树脂膜的基材膜1及密封剂层6从层叠体200上剥离,利用荧光X射线分析装置对基材膜1及密封剂层6的各自的两面(图2中的F21及F22、以及F23及F24)进行分析时,由基材膜1及密封剂层6的全部面检测到的氯的荧光X射线强度之和除以层叠体200的厚度(图2中的T2)而得到的值(氯的荧光X射线强度之和/层叠体200的厚度)需要为0.015kcps/ μm 以下。

[0097] 阻隔膜100及层叠体200中,通过利用上述方法求得的氯量为0.015kcps/ μm 以下,可以抑制上述回收利用时(熔融时)的着色,阻隔膜100变得具有优异的回收利用适合性。另外,通过上述氯量为0.015kcps/ μm 以下,还可以抑制回收利用时(熔融时)的树脂的机械性质及物理性质的劣化。

[0098] 荧光X射线分析中,例如作为装置可以使用Rigaku公司制的波长分散型荧光X射线分析装置Supermini。在测定前使用PHA调整试样(Rigaku公司制),确认PC检测器的分辨率为45%以下。测定在以下所示的条件下进行。

[0099] 检测光谱:C1-KA

[0100] X射线间激发条件:靶标Pb、管电压50kV、管电流4.00mA

[0101] 分光结晶:PET

[0102] 检测器:PC(正比计数器)

[0103] 扫描条件:开始角度62.0deg、结束角度69.0deg、步进0.05deg、时间0.2sec、速度15deg/min.、峰角度65.44deg

[0104] 在上述条件下实施测定,将所求得的氯原子(C1)的净强度(kcps)作为膜表面的X射线强度。

[0105] 氯成为上述树脂的氧化分解反应的催化剂,具有促进氧化分解反应的作用。促进氧化分解所需的氯的存在量由于也依赖于膜的厚度而改变,因此需要用利用荧光X射线分析检测到的氯原子(C1)之和除以膜的厚度。该值(氯量=氯的荧光X射线强度之和/基材膜或层叠体的厚度)高于0.015kcps/ μm 时,阻隔膜或层叠体中的氯的存在量过多,氧化分解进行,发生着色,回收利用变难。从进一步提高回收利用性的观点出发,上述氯量更优选为0.012kcps/ μm 以下。上述氯量例如可以通过基材膜1、密封剂层6及气体阻隔性被覆层4的各自厚度、组成及制作等方法进行调整。

[0106] 本实施方式的阻隔膜及层叠体可以优选地用于容器或袋等包装制品、化妆片材或浅盘等片材成形品、光学膜、树脂板、各种标签材料、盖材料、及层压管等各种用途中,特别是可优选地在包装制品中使用。作为包装制品,可举出枕式袋、自立袋、三边密封袋、四边密封袋等。另外,本实施方式的阻隔膜及层叠体还可以用在实施煮沸处理或高温蒸煮处理等的包装制品中。

[0107] 实施例

[0108] 以下,举出实施例具体地说明本公开,但本公开并不限于这些实施例。

[0109] <涂布液的制备>

[0110] 作为实施例及比较例中使用的气体阻隔性被覆层形成用组合物,制备以下的涂布液A~D。

[0111] (涂布液A)

[0112] 将以下所示的(a)液、(b)液及(c)液的溶液按照成为(a)液/(b)液/(c)液=70/20/10(固体成分质量比)的方式混合而成的溶液。

[0113] (a)液:在四乙氧基硅烷17.9g及甲醇10g中添加0.1N盐酸72.1g并搅拌30分钟使其水解而得到的固体成分为5质量%(SiO₂换算)的水解溶液

[0114] (b)液:含有5质量%的聚乙烯醇的水/甲醇(水:甲醇的质量比为95:5)溶液

[0115] (c)液:用水/异丙醇的混合液(水:异丙醇的质量比为1:1)将1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯稀释至固体成分为5质量%的水解溶液

[0116] (涂布液B)

[0117] 将聚氨酯树脂的水性分散体(水性聚氨酯分散体、商品名“Takelac(注册商标)WPB-341”、三井化学株式会社制、固体成分浓度:30质量%)、5质量%聚乙烯醇水溶液、以及3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷按照固体成分质量比达到75:20:5的方式混合而成的溶液。

[0118] (涂布液C)

[0119] 将下述所示的(d)液、(e)液按照成为(d)液/(e)液=45/55(固体成分质量比)的方

式混合而成的溶液。

[0120] (d)液:将聚乙烯醇和蒙脱石按照质量比达到15/1的方式进行配合、用水/异丙醇=95/5(质量比)的混合液稀释成固体成分为6.5质量%的溶液

[0121] (e)液:将四乙氧基硅烷和3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷按照质量比10(SiO_2 换算)/1进行配合、添加0.3N盐酸使其水解、用水/甲醇=1/1(质量比)的混合液稀释至固体成分为11质量%的水解溶液

[0122] (涂布液D)

[0123] 将聚偏氯乙烯系树脂(旭化成公司制、商品名“Saran Resin F216”)溶解在甲苯与甲乙酮的混合有机溶媒(质量比:甲苯/甲乙酮=1/2)中而得到的聚偏氯乙烯系树脂溶液(固体成分为5质量%)。

[0124] [实施例1、2及比较例1~4]

[0125] <阻隔膜的制作>

[0126] 作为基材膜,准备厚度为20 μm 的拉伸聚丙烯膜。在丙烯酸多元醇中按照相对于丙烯酸多元醇的OH基、NCO基变为等量的方式添加甲苯二异氰酸酯,按照总固体成分达到5质量%的方式利用乙酸乙酯进行稀释,添加相对于总固体成分为5质量%的 β -(3,4-环氧环己基)三甲氧基硅烷并进行混合,将所得溶液利用凹版涂布机涂布在基材膜的一个面上并干燥,形成厚度为0.1 μm 的锚涂层。接着,在锚涂层上在减压下的氧气环境中利用高频激发离子镀进行反应性蒸镀,从而蒸镀厚度为30nm的氧化硅的薄膜,形成蒸镀层。进而,在蒸镀层上形成气体阻隔性被覆层。作为气体阻隔性被覆层,利用凹版涂布法涂布涂布液A~D中的任一种溶液之后,在80 $^{\circ}\text{C}$ 20秒的条件下进行干燥而形成。涂布液的种类及气体阻隔性被覆层的厚度示于表1中。

[0127] [实施例3]

[0128] <层叠体的制作>

[0129] 在实施例1中制作的阻隔膜的气体阻隔性被覆层侧的面上,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂利用干式层压法粘贴作为密封剂层的厚度为60 μm 的未拉伸聚丙烯膜,制作层叠体。

[0130] [实施例4]

[0131] <层叠体的制作>

[0132] 除了使用比较例1中制作的阻隔膜以外,与实施例3同样地制作层叠体。

[0133] [比较例5]

[0134] <层叠体的制作>

[0135] 除了使用比较例4中制作的阻隔膜以外,与实施例3同样地制作层叠体。

[0136] (氯量的测定)

[0137] 使用荧光X射线分析装置(Rigaku公司制、波长分散型荧光X射线分析装置Supermini)测定实施例及比较例中获得的阻隔膜及层叠体的氯量。在测定前,使用PHA调整试样(Rigaku公司制),确认PC检测器的分辨率为45%以下。测定在以下所示的条件下进行。在下述条件下实施测定,将求得的氯原子(C1)的净强度(kcps)作为膜表面的X射线强度。

[0138] 检测光谱:C1-KA

[0139] X射线间激发条件:靶标Pb、管电压50kV、管电流4.00mA

[0140] 分光结晶:PET

[0141] 检测器:PC(正比计数器)

[0142] 扫描条件:开始角度62.0deg、结束角度69.0deg、步进0.05deg、时间0.2sec、速度15deg/min.、峰角度65.44deg

[0143] 对于阻隔膜,测定由其两面检测到的氯原子的荧光X射线强度(kcps),求算两面的氯原子的荧光X射线强度之和。将求得的氯原子的荧光X射线强度之和除以阻隔膜的厚度而得到的值作为氯量(kcps/ μm)。对于层叠体,将基材膜及密封剂层从层叠体上剥离,测定由各个树脂膜的两面检测到的氯原子的荧光X射线强度(kcps),求算全部面的氯原子的荧光X射线强度之和。将求得的氯原子的荧光X射线强度之和除以层叠体的厚度而得到的值作为氯量(kcps/ μm)。将结果示于表1及表2。

[0144] (熔融物的着色及熔体流动速率的评价)

[0145] 将实施例及比较例中获得的阻隔膜及层叠体剪切成适度的尺寸,使用熔融粘度测定装置(东洋精机制作所公司制、商品名“MELT INDEXER F-F01”)根据JIS K7210所示的方法,在温度230℃、2.16kgf的条件下进行熔融挤出。目视观察所挤出的熔融树脂的外观,如下评价着色的有无及回收利用性。

[0146] A:未见着色,回收利用性优异

[0147] B:可见着色,回收利用性差

[0148] C:着色严重,无法回收利用

[0149] 另外,测定在上述条件下进行熔融挤出时的熔融树脂的熔体流动速率(MFR、单位:g/10min.)。MFR进行5次,使用其平均值。当MFR为6.0g/min.以上的值时,由于聚丙烯的氧化分解开始,因此回收利用适合性差。将有无着色及MFR的评价结果示于表1及表2中。

[0150] (氧透过度的测定)

[0151] 进行阻隔膜及层叠体的氧透过度的测定。测定使用氧透过度测定装置(Modern Control公司制、商品名“OXTRAN 2/20”)在温度30℃、相对湿度70%的条件下进行测定。测定方法根据JIS K7126-2(等压法)及ASTM D3985-81,测定值用单位[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$]表示。将结果示于表1及表2。

[0152] 表1

	涂布液	气体阻隔性 被覆层的厚度 (μm)	氯量 (kcps/ μm)	着色 评价	MFR (g/ 10min.)	氧透过度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot$ $\text{day} \cdot \text{MPa}$)	
[0153]	实施例1	A	0.3	0.012	A	4.5	0.5
	实施例2	B	0.4	0.011	A	2.1	0.3
	比较例1	C	0.5	0.036	B	7.8	0.3
	比较例2	C	0.3	0.026	B	6.9	0.5
	比较例3	A	0.6	0.016	B	6.3	0.2
	比较例4	D	1.0	9.4	C	11	8

[0154] 表2

[0155]

	涂布液	气体阻隔性 被覆层的厚度 (μm)	氯量 (kcps/ μm)	着色 评价	MFR (g/ 10min.)	氧透过度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot$ day $\cdot\text{MPa}$)
实施例3	A	0.3	0.005	A	3.3	0.2
实施例4	C	0.5	0.010	A	4.2	0.2
比较例5	D	1.0	2.3	B	7.5	7

[0156] 产业上的可利用性

[0157] 通过使用本公开的阻隔膜或层叠体,可以制作回收利用性提高且适于材料回收利用的单一材料包装材料,因而可以期待有助于环境问题、废弃物问题的解决。

[0158] 符号说明

[0159] 1基材膜、2锚涂层、3蒸镀层、4气体阻隔性被覆层、5粘接剂层、6密封剂层、10气体阻隔层、100阻隔膜、200层叠体。

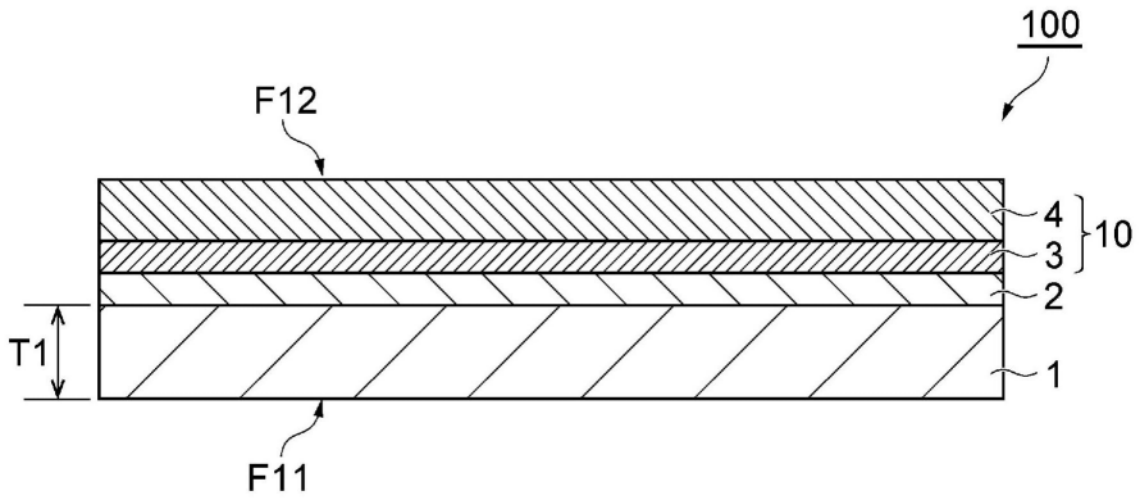


图1

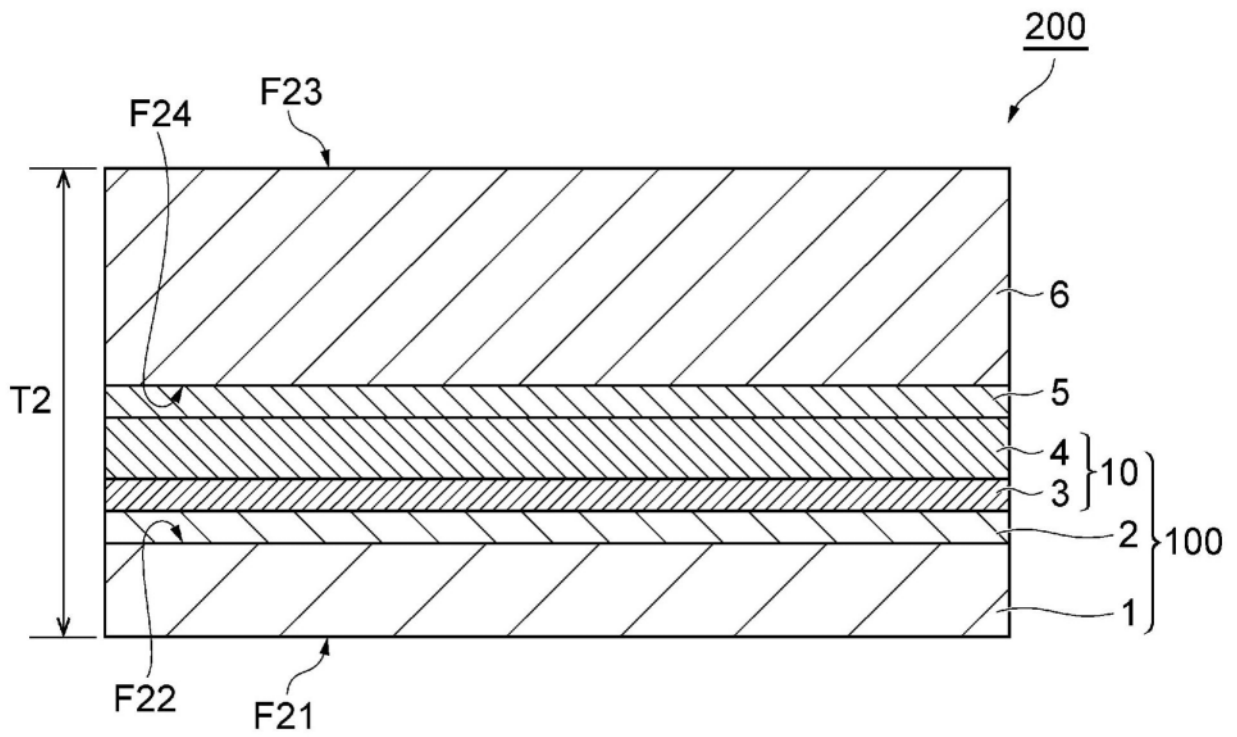


图2