(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115916533 B
(45)授权公告日 2024.10.01

(21)申请号 202180044302.7
(22)申请日 2021.07.13
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115916533 A
(43)申请公布日 2023.04.04
(30)优先权数据
2020-120500 2020.07.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/026282 2021.07.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/014588 JA 2022.01.20
(73)专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 楠本征也 中原翔马 田村拓也
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 焦成美
(51)Int.Cl.
B32B 27/28(2006.01)
B32B 7/12(2006.01)
C08L 23/08(2006.01)
C09J 123/04(2006.01)
C09J 131/04(2006.01)
(56)对比文件
WO 2011152324 A1,2011.12.08
审查员 孔菲

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

层叠体

(57)摘要

本发明提供低温粘接性、耐水性及耐热水性优异的具有粘接剂层的层叠体。层叠体,其具备基材、和层叠于前述基材的至少一个表面的粘接剂层,前述粘接剂层是通过使包含水和树脂(X)的水分散体的涂布物干燥而得到的,前述树脂(X)包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)。

CN 115916533 B

1.层叠体,其具备基材、和层叠于所述基材的至少一个表面的粘接剂层,

所述粘接剂层是通过使包含水和树脂(X)的水分散体的涂布物干燥而得到的,

所述树脂(X)包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a),

所述2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量为12质量%以上30质量%以下的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1)和来自不饱和羧酸的结构单元的含量大于0质量%且小于12质量%的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)各1种以上,

所述2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)满足下述条件(i)及(ii)中的至少一者,

(i)作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1),包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物;

(ii)作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2),包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物。

2.如权利要求1所述的层叠体,其中,所述2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)中包含的来自不饱和羧酸的结构单元的总含量相对于所述树脂(X)中包含的聚合物的来自单体的结构单元的总量而言为5质量%以上且小于18质量%。

3.如权利要求1或2所述的层叠体,其中,作为所述乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1),包含:

来自不饱和羧酸的结构单元的含量为17质量%以上30质量%以下的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1);和

来自不饱和羧酸的结构单元的含量为12质量%以上且小于17质量%的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)。

层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠体。

背景技术

[0002] 利用热及压力将塑料膜、蒸镀膜、金属箔、纸、无纺布等基材与其他被粘物或基材彼此贴合(即,进行热封)的方法已逐渐在各种产业领域中广泛使用。在该热封的方法中,通常预先在基材上设置可利用热及压力来贴合的粘接剂层,介由该粘接剂层而将基材与其他被粘物、或基材彼此贴合。

[0003] 例如,在日本特开昭57-137339号公报中,介由涂敷乙烯、α,β-不饱和羧酸及α,β-不饱和羧酸金属盐共聚物的改性物的水性分散体组合物而形成的粘接剂层进行了热封。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开昭57-137339号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 根据基材及被粘物的种类、用途等,有时要求低温粘接性、耐水性及耐热水性的进一步提高。

[0009] 本发明的目的是提供低温粘接性、耐水性及耐热水性优异的具有粘接剂层的层叠体。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明包括以下的[1]~[6]的发明。

[0012] [1]层叠体,其具备基材、和层叠于前述基材的至少一个表面的粘接剂层,

[0013] 前述粘接剂层是通过使包含水和树脂(X)的水分散体的涂布物干燥而得到的,

[0014] 前述树脂(X)包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)。

[0015] [2]如[1]所述的层叠体,其中,前述2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)中包含的来自不饱和羧酸的结构单元的总含量相对于前述树脂(X)中包含的聚合物的来自单体的结构单元的总量而言为5质量%以上且小于18质量%。

[0016] [3]如[1]或[2]所述的层叠体,其中,前述2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量为12质量%以上30质量%以下的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1)、和来自不饱和羧酸的结构单元的含量大于0质量%且小于12质量%的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)各1种以上。

[0017] [4]如[3]所述的层叠体,其中,前述2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)满足下述条件(i)及(ii)中的至少一者。

[0018] (i)作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1),包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各

不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物。

[0019] (ii)作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2),包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物。

[0020] [5]如[4]所述的层叠体,其中,作为前述乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1),包含:

[0021] 来自不饱和羧酸的结构单元的含量为17质量%以上30质量%以下的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1);和

[0022] 来自不饱和羧酸的结构单元的含量为12质量%以上且小于17质量%的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)。

[0023] [6]层叠体,其具备基材、和层叠于前述基材的至少一个表面的粘接剂层,

[0024] 前述粘接剂层包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量不同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,能够得到具有优异的低温粘接性、耐水性及耐热水性的层叠体。

具体实施方式

[0027] 本说明书中,使用“~”表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0028] 在本说明书中阶段性地记载的数值范围中,一个数值范围中记载的上限值或下限值可以替换为其他的阶段性的记载的数值范围的上限值或下限值。

[0029] 以下对本发明的层叠体进行详细说明。

[0030] 本发明的层叠体的特征在于:

[0031] 具备基材、和层叠于前述基材的至少一个表面的粘接剂层,

[0032] 前述粘接剂层包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量不同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)。

[0033] 所述本发明的层叠体的一个方式为下述层叠体,其具备基材、和层叠于前述基材的至少一个表面的粘接剂层,前述粘接剂层是通过使包含水和树脂(X)的水分散体的涂布物干燥而得到的,前述树脂(X)包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)。

[0034] <水分散体>

[0035] 本发明的层叠体的制造中使用的水分散体含有树脂(X)和使该树脂(X)分散的水。

[0036] [树脂(X)]

[0037] 树脂(X)包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量不同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)。

[0038] 乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)中包含的来自不饱和羧酸的结构单元的总含量(酸含量)相对于树脂(X)中包含的聚合物的来自单体的结构单元的总量而言优选为5质量%以上,更优选为8质量%以上,优选小于18质量%,更优选小于16质量%。若上述来自不饱和羧酸的结构单元的总含量(酸含量)在上述范围内,则得到的层叠体能具有优异的低温粘接性、耐水性及耐热水性。

[0039] 乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)中包含的来自乙烯的结构单元的总含量相对于树脂

(X)中包含的聚合物的来自单体的结构单元的总量而言优选为82质量%以上,更优选为84质量%以上,优选小于95质量%,更优选为92质量%以下。若上述来自乙烯的结构单元的总含量在上述范围内,则得到的层叠体能具有优异的低温粘接性、耐水性及耐热水性。

[0040] 树脂(X)的重均分子量例如为8,000以上,优选为10,000以上,例如为150,000以下,优选为100,000以下。需要说明的是,本发明中,重均分子量是基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定的按照标准聚苯乙烯换算而求出的值。

[0041] 树脂(X)的熔点例如为80℃以上,优选为85℃以上,例如为97℃以下,优选为92℃以下。

[0042] 树脂(X)的熔体流动速率(MFR ASTM D1238,190℃,2.16kg负荷)优选为0.1g/10分钟以上,更优选为0.5g/10分钟以上,优选为150g/10分钟以下,更优选为100g/10分钟以下。

[0043] 制作包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量不同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)的树脂(X)的方法没有特别限制。例如,可以于2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)中熔点最高的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)的熔点以上、优选为100℃以上、更优选为110℃以上对2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物进行熔融混炼,由此制作上述树脂(X)。

[0044] 作为2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a),使用将这些共聚物中包含的羧基的一部分或全部中和而得到的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物的情况下,例如,可以通过如上所述地对2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物的无机碱中和物进行熔融混炼而制作。另外,作为其他方法,可以对2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物进行熔融混炼而制作熔融混炼物,将所得到的熔融混炼物投入至包含中和剂及水的水溶液(其保持在2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物中的优选熔点最高的乙烯-不饱和羧酸共聚物的熔点以上、更优选为100℃以上、进一步优选为110℃以上)中,将它们混合,由此制作将羧基的一部分或全部中和而得到的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物。

[0045] 作为中和剂,例如,可以使用碱性化合物。具体而言,可举出氢氧化钠、氢氧化钾等无机碱性化合物;以氨、三乙胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺等胺类为代表的有机碱性化合物;等等。

[0046] 这些碱性化合物之中,优选为无机碱性化合物,更优选为氢氧化钠及氢氧化钾。这些碱性化合物可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0047] 相对于2种以上的乙烯-不饱和羧酸(a)中包含的全部羧基100摩尔而言,碱性化合物的添加量例如为5摩尔以上,优选为20摩尔以上,更优选为25摩尔以上,例如为70摩尔以下,优选为60摩尔以下。

[0048] 另外,在为了中和而添加了中和剂之后,优选于规定温度保持规定时间。作为保持条件,保持温度例如为40℃以上,优选为50℃以上,例如为190℃以下,优选为180℃以下。另外,保持时间例如为30分钟以上,优选为1小时以上,例如为12小时以下,优选为10小时以下。

[0049] 乙烯-不饱和羧酸共聚物被中和而使用的情况下,以2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)整体计,其中和度例如为20%以上,优选为25%以上,例如为70%以下,优选为60%以下。此处所谓中和度,是指树脂(X)中的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)中的羧基被作为中和剂的碱性化合物所中和的摩尔%。

[0050] 若中和度为上述范围,则可由水分散体得到热封强度优异的粘接剂层。需要说明

的是,中和度依照后述的实施例算出。

[0051] 树脂(X)可以除了水及2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)以外还任选地包含低密度聚乙烯、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-1-丁烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-乙叉降冰片烯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、及乙烯-乙酸乙烯酯-一氧化碳共聚物等。

[0052] [2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)]

[0053] 作为2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)而被包含的各乙烯-不饱和羧酸共聚物是包含来自乙烯的结构单元和来自不饱和羧酸的结构单元的共聚物。

[0054] 2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)优选包含:作为羧基含量多的共聚物的、来自不饱和羧酸的结构单元的含量为12质量%以上30质量%以下的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1);以及,作为羧基含量少的共聚物的、来自不饱和羧酸的结构单元的含量大于0质量%且小于12质量%的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)。

[0055] 从乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1)中的来自不饱和羧酸的结构单元的含量优选为15质量%以上,优选为25质量%以下。

[0056] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1)的重均分子量例如为8,000以上,优选为10,000以上,例如为150,000以下,优选为10,0000以下。

[0057] 从热封性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1)的熔点例如为70℃以上,优选为80℃以上,例如为100℃以下,优选为95℃以下。

[0058] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1)的熔体流动速率(MFR ASTM D1238,190℃,2.16kg负荷)例如为0.1g/10分钟以上,优选为0.5g/10分钟以上,例如为150g/10分钟以下,优选为100g/10分钟以下。

[0059] 从乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)中的来自不饱和羧酸的结构单元的含量优选为2质量%以上,优选为10质量%以下。

[0060] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)的重均分子量例如为8,000以上,优选为10,000以上,例如为150,000以下,优选为100,000以下。

[0061] 从热封性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)的熔点例如为70℃以上,优选为80℃以上,例如为100℃以下,优选为95℃以下。

[0062] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)的熔体流动速率(MFR ASTM D1238,190℃,2.16kg负荷)例如为0.1g/10分钟以上,优选为0.5g/10分钟以上,例如为150g/10分钟以下,优选为100g/10分钟以下。

[0063] 从低温粘接性、耐水性及耐热水性的方面考虑,2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)优选满足下述条件(i)及(ii)中的至少一者。

[0064] (i)作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1),包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物。

[0065] (ii)作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2),包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量各不相同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物。

[0066] 前述条件(i)之中,优选的是,作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1),包含:来自不饱和羧酸的结构单元的含量为17质量%以上30质量%以下的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1);和来自不饱和羧酸的结构单元的含量为12质量%以上且小于17质量%的乙烯-不饱和

羧酸共聚物(a1-2)。

[0067] 从乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1)中的来自不饱和羧酸的结构单元的含量优选为18质量%以上,优选为25质量%以下。

[0068] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1)的重均分子量例如为8,000以上,优选为10,000,例如为150,000以下,优选为100,000以下。

[0069] 从热封性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1)的熔点例如为70℃以上,优选为80℃以上,例如为100℃以下,优选为95℃以下。

[0070] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1)的熔体流动速率(MFR ASTM D1238,190℃,2.16kg负荷)例如为0.1g/10分钟以上,优选为0.5g/10分钟以上,例如为150g/10分钟以下,优选为100g/10分钟以下。

[0071] 从乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)中的来自不饱和羧酸的结构单元的含量优选为12质量%以上,优选为15质量%以下。

[0072] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)的重均分子量例如为8,000以上,优选为10,000,例如为150,000以下,优选为100,000以下。

[0073] 从热封性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)的熔点例如为70℃以上,优选为80℃以上,例如为100℃以下,优选为95℃以下。

[0074] 从粘接强度及乳化稳定性的方面考虑,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)的熔体流动速率(MFR ASTM D1238,190℃,2.16kg负荷)例如为0.1g/10分钟以上,优选为0.5g/10分钟以上,例如为150g/10分钟以下,优选为100g/10分钟以下。

[0075] 另外,作为乙烯-不饱和羧酸共聚物(a),使用上述的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1)、乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)及乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)的情况下,相对于树脂(X)中包含的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)的总量而言,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)的含量优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,优选为85质量%以下,更优选为80质量%以下。相对于树脂(X)中包含的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)的总量而言,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1)的含量优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下。相对于树脂(X)中包含的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)的总量而言,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)的含量优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上,优选为80质量%以下,更优选为75质量%以下。其中,乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-1)、乙烯-不饱和羧酸共聚物(a1-2)及乙烯-不饱和羧酸共聚物(a2)的含量的合计为100质量%。

[0076] 2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)中包含的各乙烯-不饱和羧酸共聚物通过根据所期望的来自不饱和羧酸的结构单元的含量使包含乙烯及不饱和羧酸的单体成分聚合而得到。

[0077] 不饱和羧酸为具有至少1个烯键式不饱和键和羧基的单体。作为不饱和羧酸,可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等具有烯键式不饱和键的一元酸;马来酸、富马酸、衣康酸等具有烯键式不饱和键的二元酸;等等。不饱和羧酸之中,从耐水性的观点考虑,优选为具有烯键式不饱和键的一元酸,更优选为丙烯酸、甲基丙烯酸。这些不饱和羧酸可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0078] 单体成分中的乙烯的含有比例根据得到的乙烯-不饱和羧酸共聚物的来自乙烯的结构单元的含量而适宜设定即可。同样地,单体成分中的不饱和羧酸的含有比例根据乙烯-

不饱和羧酸共聚物的来自不饱和羧酸的结构单元的含量而适宜设定即可。

[0079] 对于单体成分的聚合方法而言,只要可得到所期望的乙烯-不饱和羧酸共聚物,就没有特别限制,作为其聚合方法,可举出例如已知的聚合方法。乙烯-不饱和羧酸共聚物例如通过在高温及高压条件下使单体成分与过氧化物等聚合引发剂接触并聚合而得到。

[0080] 另外,乙烯-不饱和羧酸共聚物可以作为其粒子分散于水而成的分散体(水分散体)而得到。在这样的情况下,可以利用例如日本特公平7-008933号、日本特公平5-039975号、日本特公平4-030970、日本特公昭42-000275号、日本特公昭42-023085号、日本特公昭45-029909号、日本特开昭51-062890号、日本专利4746337号等中记载的方法,作为分散体(水分散体)而得到。需要说明的是,乙烯-不饱和羧酸共聚物具有自乳化性。

[0081] [水分散体的制造]

[0082] 水分散体例如可以如上所述地作为包含2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)的树脂(X)的树脂粒子分散于水而成的分散体(水分散体)而得到。具体而言,可以通过使包含2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物的树脂成分分散于被保持在优选为100℃以上、更优选为110℃以上的水中、或碱水溶液中并进行搅拌而制造。

[0083] 如上所述地得到的水分散体可以除了树脂(X)以外还含有添加剂。作为添加剂,可举出例如上述的乳化剂、固化剂、交联剂、造膜助剂、消泡剂、防缩孔剂、流平剂、赋粘剂、硬度赋予剂、防腐剂、增稠剂、防冻剂、分散剂、无机颜料、有机颜料等。这些添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。这些添加剂的添加量及其添加的时期等可根据目的及用途而适宜设定。

[0084] [物性]

[0085] 树脂(X)的熔体流动速率(MFR ASTM D1238,190℃,2.16kg负荷)优选为0.1g/10分钟以上,更优选为0.5g/10分钟以上,优选为150g/10分钟以下,更优选为100g/10分钟以下。

[0086] 优选地,分散于水分散体中的树脂(X)的树脂粒子的重量平均粒径(测定方法:光散射测定)优选为0.01μm以上,更优选为0.02μm以上,优选为4.0μm以下,更优选为1.0μm以下。

[0087] 从涂敷适合性的观点考虑,水分散体的粘度(测定方法:B型粘度计)于25℃时优选为10mPa·s以上,更优选为50mPa·s以上,优选为900mPa·s以下,更优选为500mPa·s以下。

[0088] 水分散体的不挥发成分(固态成分浓度)优选为20质量%以上,更优选为25质量%以上,优选为60质量%以下,更优选为55质量%以下。所谓水分散体的不挥发成分,是指通过加热等将水分散体的水除去时所残存的包含树脂成分的成分相对于水分散体而言的比例。

[0089] 上述水分散体可以合适地用于形成层叠体的粘接剂层(热封层)。具有所述粘接剂层的层叠体的低温粘接性、耐水性及耐热水性优异。

[0090] <层叠体>

[0091] 本发明的层叠体是具有基材、和位于前述基材的至少一个表面且可由上述水分散体制作的粘接剂层的层叠体。如上所述,该粘接剂层包含来自不饱和羧酸的结构单元的含量不同的2种以上的乙烯-不饱和羧酸共聚物(a)。前述粘接剂层可以存在于基材的一面,也可以存在于基材的两面。另外,前述粘接剂层可以存在于基材的整个面,也可以存在于基材

的一部分。

[0092] [基材]

[0093] 作为基材,可举出例如由赛璐玢、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、离子交联聚合物、聚丙烯、聚酰胺(尼龙)、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚丙烯腈共聚物、及它们的混合物等塑料材料形成的塑料膜;在这些塑料膜上将铝、金、银、铜、镍、锌、钛、钴、铟、铬等金属或氧化铝、氧化硅的无机氧化物等蒸镀物蒸镀至塑料膜而得到的蒸镀膜;铝箔等金属箔、纸、无纺布等。

[0094] 对于可成为上述层叠体的基材的纸而言,没有特别限制,可以使用以纸浆为主成分的已知的纸。作为成为纸的主成分的纸浆,可举出例如LBKP(阔叶树漂白牛皮纸浆)、NBKP(针叶树漂白牛皮纸浆)等化学纸浆;GP(磨木浆)、PGW(压力磨木浆)、RMP(盘磨机械浆)、TMP(热磨机械浆)、CTMP(化学热磨机械浆)、CMP(化学机械浆)、CGP(化学细磨纸浆)等机械纸浆;DIP(脱墨纸浆)等木材纸浆;洋麻、甘蔗渣、竹子、棉花等非木材纸浆;等等。这些纸基材的密度优选为0.5g/m^3以上,更优选为0.7g/m^3以上。

[0095] 它们可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。例如,作为纸浆,可以使用包含90~100质量%的LBKP(阔叶树漂白牛皮纸浆)的纸浆。

[0096] 另外,在不损害本发明的效果的范围内,纸浆中可以包含合成纤维。

[0097] 从环保的观点考虑,纸浆之中,优选为ECF(Elemental Chlorine Free,无元素氯)纸浆、TCF(Total Chlorine Free,全无氯)纸浆、废纸纸浆、由植林木得到的纸浆。

[0098] 上述纸浆的打浆度以加拿大标准滤水度(游离度)(JIS P 8121:1995“纸浆的滤水度试验方法”)计,例如为200~700mlCSF,优选为450~620mlCSF。

[0099] 作为成为基材的纸,也可以使用含有填料的纸。作为填料,可举出例如轻质碳酸钙、重质碳酸钙、滑石、粘土、高岭土、煅烧粘土、二氧化钛、氢氧化铝。纸中的填料含量相对于纸浆的干燥质量100质量份而言例如为1~30质量份。包含轻质碳酸钙作为填料的情况下,相对于纸浆的干燥质量100质量份而言,可以包含例如1~10质量份的轻质碳酸钙。

[0100] 另外,在前述纸中,除了纸浆以外,还可以包含各种已知的制纸用添加剂。作为制纸用添加剂,可举出例如上浆剂、湿润纸力增强剂等内添加型纸力增强剂;膨胀剂、成品率提高剂、滤水性提高剂、着色染料、着色颜料、荧光增白剂、荧光消色剂、树脂控制剂(pitch controller)。另外,成为基材的纸也可以为涂布有淀粉、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺等水溶性高分子的纸。

[0101] 成为基材的纸的抄纸方法没有特别限制,例如,可以利用长网抄纸机、长网多层抄纸机、圆网抄纸机、圆网多层抄纸机、长网圆网组合多层抄纸机、夹网抄纸机等各种抄纸机来制造纸。另外,本发明的层叠体中使用的纸可以是单层抄造的,也可以是多层抄造的,或者也可以是多层的贴合品。

[0102] 从层叠体中包含的粘接剂层的热封性更优异这样的观点考虑,这些基材之中,优选为铝箔等金属箔、纸、无纺布、塑料膜及蒸镀膜,更优选为铝箔等金属箔及纸。

[0103] 这些基材可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0104] 对于基材,可以实施以与粘接剂层的密合性的提高等为目的的、底漆(钛酸酯、聚乙烯亚胺等)处理、电晕放电处理、化学转化处理等前处理。

[0105] 在基材上可以设置有1层以上的与粘接剂层不同的层。例如,使用纸作为基材的情

况下,可以设置有1层以上的涂敷层。作为所述涂敷层,可举出例如由含有颜料和粘接剂的涂敷液得到的颜料涂敷层。

[0106] 作为颜料涂敷层中包含的颜料,可以使用通常的印刷用涂敷纸的涂敷层中所用的已知的颜料,可举出例如碳酸钙(重质碳酸钙、轻质碳酸钙等)、高岭土(包括粘土)、煅烧粘土、滑石、碳酸镁、硫酸钡、硫酸钙、二氧化钛、氧化锌、硫酸锌、碳酸锌、硅酸钙、硅酸铝、硅酸镁、硅藻土、氢氧化铝、氢氧化镁等无机颜料;丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、氯乙烯系树脂、尼龙、使构成这些树脂的单体共聚而得到的树脂等有机颜料(所谓的塑料颜料)。

[0107] 作为颜料涂敷层中使用的颜料,例如,可以使用20～40质量份的高岭土与60～80质量份的重质碳酸钙的组合。

[0108] 另外,作为颜料涂敷层中使用的粘接剂,可以使用通常的印刷用涂敷纸的涂敷层中所用的已知的粘接剂,可举出例如丁二烯系共聚胶乳、交联剂改性淀粉、氧化淀粉、酶改性淀粉、酯化淀粉、醚化淀粉、阳离子性淀粉、两性淀粉等淀粉类;明胶、酪蛋白、大豆蛋白、聚乙烯醇等水溶性高分子;乙酸乙烯酯、乙烯乙酸乙烯酯、聚氨酯系树脂、丙烯酸系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂中的合成树脂类。

[0109] 颜料涂敷层中的颜料和粘接剂的配合比例没有特别限定,相对于颜料100质量份而言,优选粘接剂为5～50质量份。例如,可以使用相对于颜料100质量份而言为1～5质量份的磷酸酯化淀粉及5～15质量份的苯乙烯丁二烯胶乳的粘接剂的组合。

[0110] 在颜料涂敷层中,只要不损害本发明的效果,则可以包含各种助剂,例如,可以包含粘度调节剂、柔软剂、光泽赋予剂、耐水化剂、分散剂、流动改性剂、紫外线吸收剂、稳定剂、抗静电剂、交联剂、上浆剂、荧光增白剂、着色剂、pH调节剂、消泡剂、增塑剂、防腐剂。

[0111] 另外,作为制作这样的颜料涂敷层的涂敷液的涂敷量,例如,在基纸的每一面上,按不挥发成分换算(固态成分换算)为2～40g/m^2。

[0112] [粘接剂层]

[0113] 本发明的层叠体中包含的粘接剂层例如可通过下述方式得到:在前述基材的至少一个表面涂布(涂敷)包含树脂(X)的水分散体,对由该涂布物形成的层进行干燥,将至少一部分前述水分散体中包含的水等挥发成分除去。

[0114] 作为本发明中得到的水分散体的涂布(涂敷)方法,没有特别限制,可举出例如模涂法、流涂法、喷涂法、棒涂法、凹版涂布法、凹版逆式涂布法、吻式逆式涂布法、微凹版涂布法、辊涂法、刮刀涂布法、棒涂法、辊刮刀涂布法、气刀涂布法、逗号辊涂法、逆转辊涂布法、传递辊涂布法、吻辊涂布法、帘式涂布法、印刷法等。

[0115] 作为由水分散体的涂布物形成的层的干燥条件,只要为能够将来自水分散体的水分等挥发成分除去的条件,就没有特别限制,干燥温度例如为100～200℃,干燥时间例如为10秒～30分钟。

[0116] 粘接剂层的涂敷量根据所期望的用途等而适宜设定即可,优选为1.5g/m^2以上,更优选为2.0g/m^2以上,优选为13g/m^2以下,优选为10g/m^2以下。

[0117] 粘接剂层中的树脂(X)的比率根据所期望的用途等而适宜设定即可,优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上。

[0118] 关于粘接剂层的耐水性,$Cobb_{300}$(Cobb法:JIS P8140的接触时间为300秒)优选为15g/m^2以下,更优选为10g/m^2以下。

[0119] 粘接剂层在低温时的热封性优异。另外,由具有上述树脂粒子的水分散体制作。在由所述水分散体制作粘接剂层的情况下,残留于粘接剂层中的有机溶剂量少,前述粘接剂层中的残留有机溶剂量可以设定为优选100ppm以下、更优选10ppm以下。

[0120] [用途]

[0121] 本发明中得到的层叠体可在各种产业领域中合适地用作热封用材料。通过进行热封,从而本发明的层叠体中包含的基材、与被粘物层介由前述粘接剂层而被粘贴。前述被粘物层可以包含于本发明的层叠体中,或者也可以为与本发明的层叠体分开的物品中包含的层。

[0122] 前述被粘物层可举出与层叠体中包含的基材同样的物质。作为被粘物层,优选为铝箔等金属箔、纸、无纺布、塑料膜及蒸镀膜,更优选为铝箔等金属箔及纸。这些被粘物层可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0123] 本发明的层叠体也可以为除了基材及粘接剂层之外还包含前述被粘物层的层叠体。在该情况下,可介由粘接剂层而将基材与被粘物层等粘贴。在进行了粘贴的情况下,本发明的层叠体中,在前述粘接剂层的与同基材相接的面相反的表面层叠被粘物层。

[0124] 作为对基材和被粘物层进行热封的方法,没有特别限制。例如,可以将层叠体中包含的基材与被粘物层介由粘接剂层而叠合,然后进行加热及加压,由此进行热封。

[0125] 另外,前述被粘物层进一步具有粘接剂层的情况下,也可以将本发明的层叠体中包含的粘接剂层、与该被粘物层的粘接剂层叠合,然后进行加热及加压,由此进行热封。

[0126] 进行热封时的加热温度例如为80℃以上,优选为100℃以上,例如为250℃以下,优选为200℃以下。另外,进行热封时的压力例如为50kPa以上,优选为100kPa以上,例如为500kPa以下,优选为300kPa以下。

[0127] 本发明的层叠体中包含的基材与被粘物层的粘接强度可以利用前述基材与被粘物层的剥离强度来评价。在加热温度为110℃、压力为1kg/cm^2的条件下热压接0.1秒钟后的、拉伸速度为50mm/分钟、180度剥离的基材与被粘物层的剥离强度优选为400g/15mm以上,更优选为500g/15mm以上。

[0128] 如上所述地在层叠体中包含的粘接剂层的至少一个表面层叠被粘物层而得到的层叠体(换言之,在层叠体中包含的粘接剂层的至少一个表面层叠被粘物层而得到的层叠体)被包括在本发明的层叠体中,而与其热封状态(即,热封的前后)无关。

[0129] 另外,本发明中得到的层叠体具有优异的低温粘接性、耐水性及耐热水性。另外,在粘接剂层的形成中使用了水分散体,而未使用在乙酸乙酯及甲苯等有机溶剂中分散有树脂粒子的分散体,因此能够将残留有机溶剂量抑制为极微量。因此,层叠体可以合适地用作各种产业领域的包装材料。例如,可以合适地用作点心、茶叶、佐料等食品类;烟草、香木等芳香物;医药品、纸类等各种产业制品的包装材料。

[0130] 实施例

[0131] 以下,基于实施例来更具体地说明本发明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0132] [制造例1]

[0133] 向反应容器中装入将甲基丙烯酸的含量为15质量%的乙烯-甲基丙烯酸共聚物(树脂B)50质量份及甲基丙烯酸的含量为10质量%的乙烯-甲基丙烯酸共聚物(树脂C)50质量份熔融混炼而得到的树脂、和氢氧化钠4.4质量份、以及去离子水190质量份,进行搅拌,

升温至150℃并保持4小时后,冷却至室温,得到树脂1的树脂粒子1的水分散体1。树脂1中的来自甲基丙烯酸的结构单元的含量的平均值(酸含量平均值)为12.5质量%,树脂粒子1的重量平均粒径为0.5μm。另外,水分散体1的粘度为400mPa·s,不挥发成分(Nv)为35%,熔体流动速率(MFR)为3.0g/10分钟。

[0134] [制造例2及3]

[0135] 代替制造例1的包含树脂B及树脂C的树脂,而使用表1的组成的树脂,使用表2的组成的树脂,除此以外,与制造例1同样地操作,得到水分散体2及3。将各物性值示于表2。

[0136] [制造例4]

[0137] 从双轴螺杆挤出机(池贝铁工株式会社制,PCM-30,L/D=40)的进料斗以50g/分钟的速度供给将丙烯酸的含量为20.5质量%的乙烯-丙烯酸共聚物(树脂A)30质量份及甲基丙烯酸的含量为4质量%的乙烯-甲基丙烯酸共聚物(树脂E)70质量份混合而得到的物质,从设置于该挤出机的排气部的供给口以28g/分钟的比例连续地供给氢氧化钾的3.5%水溶液,于110℃的加热温度连续地挤出,将该挤出的树脂混合物在设置于该挤出机口的带护套的静态混合器中冷却至90℃,进一步投入至80℃的温水中,由此得到水分散体4。树脂粒子4的重量平均粒径为0.9μm。另外,水分散体4的粘度为300mPa·s,不挥发成分(Nv)为37%,熔体流动速率(MFR)为1.0g/10分钟。

[0138] [制造例5~7]水分散体5~7的制造

[0139] 代替制造例1的包含树脂B及树脂C的树脂,而使用表1的组成的树脂,使用表2的组成的树脂,除此以外,与制造例1同样地操作,得到水分散体5~7。将各物性值示于表2。

[0140] [表1]

[0141]

	树脂A	树脂B	树脂C	树脂D	树脂E
乙烯	79.5	85	90	80	96
甲基丙烯酸	-	15	10	10	4
丙烯酸	20.5	-	-	-	-
丙烯酸异丁酯	-	-	-	10	-
MFR(g/10分钟@190℃)	300	60	500	35	7

[0142] [表2]

[0143]

	水分散体1	水分散体2	水分散体3	水分散体4	水分散体5	水分散体6	水分散体7
树脂A	-	40	40	30	100	-	-
树脂B	50	20	30	-	-	100	-
树脂C	50	40	-	-	-	-	100
树脂D			30				
树脂E	-	-	-	70	-	-	-
酸含量平均值	12.5	15.2	15.7	9	20.5	15	10
中和剂(中和率)	NaOH(54%)	KOH(30%)	KOH(30%)	KOH(30%)	KOH(20%)	NaOH(54%)	NaOH(80%)
制法	高压釜	高压釜	高压釜	挤出转相	高压釜	高压釜	高压釜
投入的树脂	熔融共混	熔融共混	熔融共混	单独	单独	单独	单独
Nv(%)	35	42	42	37	42	27	33
粘度(mPa·s)	400	200	300	300	200	500	900
粒径(μm)	0.5	0.5	0.5	0.9	0.3	0.02	3.8

[0144] Nv:不挥发成分

[0145] [实施例1]

[0146] 将Tami Nadu Newsprint and Papers公司制杯用蜡纸(克重为170g/m^2)作为基材,使用气刀涂布机以树脂涂敷量成为6g/m^2的方式将上述水分散体1涂敷2次,于130℃干燥20秒钟,得到作为层叠体的纸涂敷品1。

[0147] 将软质铝箔(50μm)作为基材,使用棒涂机以树脂涂敷量成为3g/m^2的方式将上述水分散体1涂敷1次,于120℃干燥20秒钟,得到作为层叠体的铝箔1。

[0148] (Cobb值)

[0149] 对于纸涂敷品1的Cobb值而言,利用Cobb法(JIS P8140)测定300秒后的吸水量($Cobb_{300}$),按照表3中记载的基准进行评价。将结果示于表4。

[0150] (杯耐热水性)

[0151] 在使用上述纸涂敷品1成型得到的纸杯中,注入95℃以上的热水,放置1小时,对从密封粘接部的漏水进行观察,按照表3中记载的基准进行评价。将结果示于表4。

[0152] (低温粘接性)

[0153] 在110℃、0.1秒、1kg/cm^2的条件下将上述铝箔1的树脂涂敷面彼此贴合,在拉伸速度为50mm/分钟的条件下测定剥离强度,按照表3的基准进行评价。将结果示于表4。

[0154] (耐粘连性)

[0155] 将上述铝箔1切成纵横5cm的正方形,将涂敷面彼此叠合,按照表3的基准对45℃、250g/cm^2、24小时的条件下的耐粘连性进行评价。将结果示于表4。

[0156] [实施例2~4]

[0157] 在实施例1中代替水分散体1而分别使用上述水分散体2~4,除此以外,与实施例1同样地操作,得到纸涂敷品2~4及铝箔2~4。使用所得到的纸涂敷品及铝箔,与上述实施例1同样地操作,对实施例2~4的各物性进行评价。将结果示于表4。

[0158] [比较例1~3]

[0159] 在实施例1中代替水分散体1而分别使用上述水分散体5~7,除此以外,与实施例1同样地操作,得到纸涂敷品5~7及铝箔5~7。使用所得到的纸涂敷品及铝箔,与上述实施例1同样地操作,对比较例1~3的各物性进行评价。将结果示于表4。

[0160] [表3]

[0161]

	S	A	B	C
Cobb 值	小于 5g/m^2	5g/m^2 以上且小于 10g/m^2	10g/m^2 以上且小于 15g/m^2	15g/m^2 以上
杯耐热水性	-	无漏水	在一部分有漏水	有漏水
低温粘接性	500g/15mm 以上	400g/15mm 以上且小于 500g/15mm	300g/15mm 以上且小于 400g/15mm	小于 300g/15mm
耐粘连性	无	略微有噪声	在一部分发生贴合	在整个面发生贴合

[0162] [表4]

[0163]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	比较例1	比较例2	比较例3
纸涂敷品	Cobb值	S	S	S	S	S	B	C
	杯耐热水性	A	A	A	A	B	A	A
	耐粘连性	S	A	A	S	C	S	S
铝箔	低温粘接性	A	S	S	A	S	B	C
	耐粘连性	S	A	A	S	C	S	S

[0164] [测定方法]

[0165] (酸含量平均值)

[0166] 对树脂实施脱碱处理后,趁热熔融于四氢呋喃中,在加热状态下利用规定浓度的氢氧化钾进行滴定,由此测定酸含量,算出酸含量平均值。

[0167] (中和率)

[0168] 测定试样的红外线吸收光谱,求出归属于羧基的1700cm^{-1}的吸收的峰高度a。峰高度a对应于树脂中的未进行离子键合的羧基的数量。

[0169] 使试样与盐酸接触,将树脂中的金属离子除去(脱金属化),得到未进行离子键合(分子内交联)的酸共聚物。测定该酸共聚物的试样的红外吸收光谱,求出1700cm^{-1}的吸收的峰高度b。峰高度b对应于树脂中的全部羧基的数量。

[0170] 根据所得到的峰高度a及b,由下式算出中和率(%)。

[0171] 中和率(%)=100(1-a/b)

[0172] (粘度)

[0173] 使用B型粘度计(东机产业公司制),于25℃测定粘度。

[0174] (粒径)

[0175] 利用Nanotrac WaveII(MicrotracBEL公司)测定树脂粒子的平均粒径。

[0176] (熔体流动速率)

[0177] 按照ASTM D1238-65T,在190℃、2.16kg负荷的条件下测定熔体流动速率(MFR)。