



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116056894 B

(45) 授权公告日 2024.11.22

(21) 申请号 202180055662.7

(72) 发明人 井久保智史 谷口雅彦

(22) 申请日 2021.08.10

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116056894 A

务所(普通合伙) 11277

专利代理人 刘新宇 段然

(43) 申请公布日 2023.05.02

(51) Int.CI.

C08L 29/04 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 5/053 (2006.01)

2020-135590 2020.08.11 JP

B32B 27/30 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.02.10

(56) 对比文件

EP 0236011 A2, 1987.09.09

(86) PCT国际申请的申请数据

JP H07224202 A, 1995.08.22

PCT/JP2021/029493 2021.08.10

JP 2013227530 A, 2013.11.07

(87) PCT国际申请的公布数据

审查员 王萌

W02022/034876 JA 2022.02.17

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

权利要求书1页 说明书11页

地址 日本东京都

(54) 发明名称

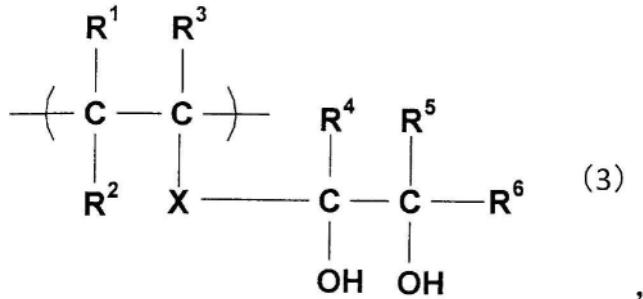
聚乙烯醇系树脂组合物以及使用该树脂组合物的熔融成形体

(57) 摘要

提供一种改善可熔融成形的聚乙烯醇系树脂的气体阻隔性的树脂组合物以及所述组合物的熔融成形体。该组合物包含作为可熔融成形的聚乙烯醇系树脂的在侧链中具有伯醇羟基的聚乙烯醇系树脂和C5-15多元醇(优选选自由双季戊四醇和季戊四醇组成的组中的至少一种)。

1. 一种树脂组合物, 其包括具有5~15个碳原子的多元醇和在侧链中具有伯醇羟基的聚乙烯醇系树脂,

其中所述聚乙烯醇系树脂为具有由以下式(3)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂,



其中R¹~R⁶为氢原子或具有1~4个碳原子的、可以具有任选的取代基的烷基, 并且X为连接基团。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物, 其中所述多元醇为选自由双季戊四醇和季戊四醇组成的组中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的树脂组合物,

其中相对于100重量份的所述聚乙烯醇系树脂, 所述双季戊四醇和所述季戊四醇的总含量为0.1重量份以上且小于50重量份。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的树脂组合物, 其为颗粒形态。

5. 一种根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物的熔融成形体。

6. 一种多层结构体, 其包括由根据权利要求1至4中任一项所述的树脂组合物制成的层。

聚乙烯醇系树脂组合物以及使用该树脂组合物的熔融成形体

技术领域

[0001] 本发明涉及能够提供具有优异的气体阻隔性的熔融成形体的聚乙烯醇系树脂组合物,以及该树脂组合物的熔融成形体。

背景技术

[0002] 对于如农业用、土木工程用、工业用、医疗用、包装用,以及休闲用、玩具、杂货、日用品、容器和零件等的一般容器或包装用薄膜,从保存其中的内容物不使其品质劣化的观点出发,要求气体阻隔性。

[0003] 聚乙烯醇(PVA)由于其羟基之间的氢键而具有高的结晶性,并且基于这种高的结晶性具有优异的气体阻隔性。为此,使用PVA系树脂或其树脂组合物作为容器或包装用薄膜的气体阻隔层。

[0004] 由于高的生产性,成型品如容器和薄膜通常通过熔融成形来制造。

[0005] 另一方面,通常难以通过热熔成形来制造聚乙烯醇(PVA)的熔融成形物,因为它的熔点接近其分解温度。然而,例如,在JP 2002-284818 A、JP2004-285143A、和JP 2006-095825 A中已经提出了具有侧链1,2-二醇结构的PVA系树脂,其为可熔融成形的改性PVA系树脂。

[0006] 另外,由于PVA系树脂的成型品是硬质的,因此将增塑剂添加至如包装用薄膜或容器等的熔融成形用PVA系树脂组合物中,这在例如JP2001-288321A中提出。

[0007] 引用列表

[0008] 专利文献

[0009] [专利文献1]JP 2002-284818 A

[0010] [专利文献2]JP 2004-285143 A

[0011] [专利文献3]JP 2006-095825 A

[0012] [专利文献4]JP 2001-288321 A

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] PVA系树脂的优异的气体阻隔性基于PVA分子链的高的结晶性。然而,增塑剂或含有共聚单体的改性PVA系树脂的添加可能降低气体阻隔性,因为它们可能扰乱结晶性。进一步,当PVA系树脂进行长时间的连续熔融成形时,产物可能热劣化,并且在热稳定性方面存在改善的空间。

[0015] 本发明是在这种情况下完成的,并且其目的为提供一种能够熔融成形以向熔融成形体赋予优异的气体阻隔性的PVA系树脂组合物。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人专注于在侧链中包含伯醇羟基的PVA系树脂,已知其为能够熔融成形的改性PVA系树脂。本发明人已经发现,将具有5~15个碳原子的多元醇添加至改性PVA系树脂

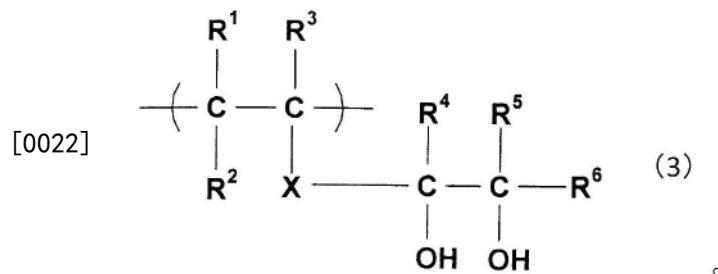
不仅可以抑制气体阻隔性的降低,而且还可以提高气体阻隔性,并且完成了本发明。

[0018] 根据本发明,聚乙烯醇系树脂组合物包括在侧链中具有伯醇羟基的聚乙烯醇系树脂和具有5~15个碳原子的多元醇。多元醇优选为选自由双季戊四醇和季戊四醇组成的组中的至少一种。

[0019] 相对于100重量份的所述聚乙烯醇系树脂,所述双季戊四醇和所述季戊四醇的总含量优选为0.1重量份以上且小于50重量份。

[0020] 所述聚乙烯醇系树脂优选为具有由以下式(3)表示的结构单元的聚乙烯醇系树脂。

[0021] [化学式3]



[0023] 在式中,R¹~R⁶为氢原子或具有1~4个碳原子的、具有任选的取代基的烷基,并且X为连接基团。

[0024] 本发明的树脂组合物优选为颗粒形态。

[0025] 根据另一方面,本发明包括本发明的树脂组合物的熔融成形体,以及包含由该树脂组合物制成的层的多层结构体。

[0026] 发明的效果

[0027] 与单独的主成分相比,本发明的聚乙烯醇系树脂组合物改善了拉伸性和气体阻隔性。树脂组合物的主成分为在侧链中具有伯醇羟基的PVA系树脂。

具体实施方式

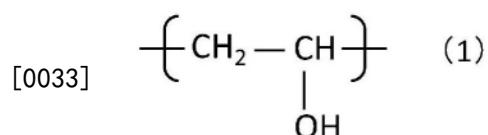
[0028] [聚乙烯醇系树脂组合物]

[0029] 本发明的聚乙烯醇系树脂组合物为包括在侧链中具有伯醇羟基的聚乙烯醇系树脂(有时称为“含侧链伯醇羟基的PVA系树脂”)和具有5~15个碳原子的多元醇的组合物。

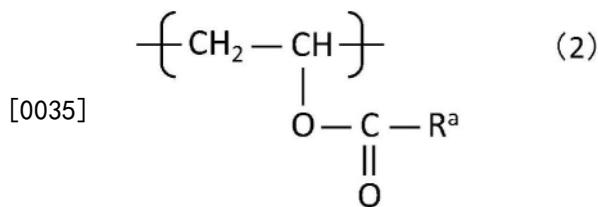
[0030] <含侧链伯醇羟基的PVA系树脂>

[0031] 含侧链伯醇羟基的PVA系树脂为改性PVA系树脂,其包括以下构成单元:由式(1)表示的乙烯醇单元、作为未皂化部分的由式(2)表示的乙烯基酯单元、和在侧链中具有伯醇羟基的结构单元。

[0032] [化学式1]

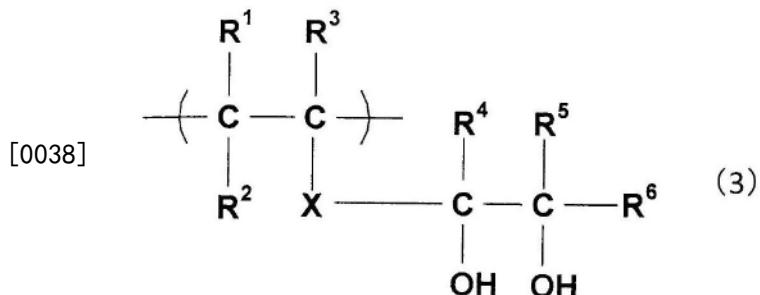


[0034] [化学式2]



[0036] 优选在侧链中具有伯醇羟基的结构单元为由以下式(3)表示的含侧链1,2-二醇的单元。

[0037] [化学式3]



[0039] 乙烯基酯单元的乙烯基酯系单体的实例包括甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯等。其中,出于经济原因,优选使用乙酸乙烯酯。

[0040] 当皂化度小于100%时,包括乙烯基酯单元。在式(2)中,R^a取决于所用的乙烯基酯系单体的种类。当使用乙酸乙烯酯单体时,R^a为甲基。

[0041] 在通式(3)中,R¹~R⁶各自为氢原子或具有1~4个碳原子的烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、和叔丁基。烷基可以具有如卤素基团、羟基、酯基、羧酸基或磺酸基等取代基。氢原子为更优选的。

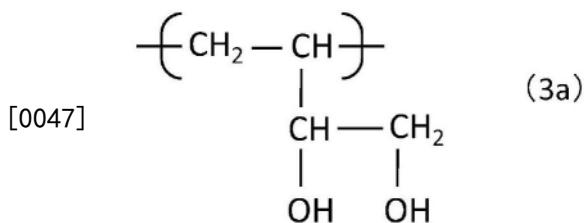
[0042] 所有R¹~R⁶可以彼此相同或不同,但优选它们全部为氢原子。当它们全部为氢原子时,侧链的末端为伯醇羟基,这可以提高与粘合性树脂如酸改性聚烯烃系树脂的反应性。这在促进层叠体的形成方面是优选的。

[0043] 在式中,连接基团(X)可以为单键或烃基如亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚苯基、或亚萘基,其中烃基可以包含卤素取代基如氟、氯或溴原子。选择性地,连接基团(X)可以为-0-、-(CH₂O)_m-、-(OCH₂)_m-、-(CH₂O)_mCH₂-、-CO-、-COCO-、-CO(CH₂)_mCO-、-CO(C₆H₄)CO-、-S-、-CS-、-SO-、-SO₂-、-NR-、-CONR-、-NRCO-、-CSNR-、-NRCS-、-NRNR-、-HP0₄⁻、-Si(OR)₂-、-OSi(OR)₂-、-OSi(OR)₂O-、-Ti(OR)₂-、-OTi(OR)₂-、-OTi(OR)₂O-、-A1(OR)-、-OA1(OR)-、或-OA1(OR)O-等,其中R独立地为取代基,优选R为氢原子或烷基,并且m为1~5的整数。

[0044] 从制造或使用期间的稳定性的观点出发,X优选为单键或具有6个以下的碳原子的亚烷基(特别是亚甲基)或-CH₂OCH₂-。其中,从热稳定性和在高温和酸性条件下的稳定性的观点出发,单键为最优选的。

[0045] 因此,由式(3)表示的最优选的结构单元为由以下式(3a)表示的含侧链1,2-二醇的单元。

[0046] [化学式3a]



[0048] 在侧链中具有伯醇羟基的PVA系树脂(特别是含侧链1,2-二醇的PVA系树脂)的改性率(在侧链中伯醇羟基的含量)通常为0.1~20mol%，优选0.5~15mol%，更优选1~10mol%，并且特别优选2~8mol%。如果改性率太低，则与粘合性树脂如酸改性聚烯烃系树脂的反应性趋于降低。如果改性率太高，则结晶速度太慢，并且当与其他树脂形成层叠体时，所获得的层叠体可能具有劣化的外观，如变形的层叠体。

[0049] 具有上述构成的含侧链伯醇羟基的PVA系树脂(优选含侧链1,2-二醇的PVA系树脂)的数均聚合度通常为150~4000，优选200~2000，更优选250~800，并且更优选300~600。平均聚合度依照JIS K6726来测量。如果平均聚合度过低，则趋于难以通过熔融成形形成稳定的形状。如果平均聚合度过高，则树脂组合物的粘度显著增加，结果，成形可能困难。

[0050] 作为PVA系树脂的平均聚合度的指标，可以使用水溶液的粘度。依照JIS K6726测量的4重量%水溶液的20℃的粘度通常为1.5~20mPa·s，优选2~12mPa·s，并且特别优选2.5~8mPa·s。如果粘度过低，可能倾向于难以在熔融成形期间保持稳定的形状，但是过高的粘度可能导致成形困难。另外，过高的粘度会降低用其水溶液涂布时的涂布操作性。

[0051] PVA系树脂(优选含侧链1,2-二醇的PVA系树脂)的皂化度通常为70~99.9mol%，优选75~99.7mol%，并且特别优选78~99.5mol%。过低的皂化度会提供相对柔性的产品，这降低了在使用该产品层叠期间的形状稳定性。皂化度依照JIS K6726来测量。

[0052] 具有上述重复单元结构的含侧链伯醇羟基的PVA系树脂可以通过例如JP 2002-284818A、JP 2004-285143A等中所公开的制造方法来制造。

[0053] 本发明中使用的含侧链伯醇羟基的PVA系树脂可以在不损害含侧链伯醇羟基的PVA系树脂的熔融成形性的范围内(具体地，12mol%以下，优选10mol%以下)包含以下源自共聚单体的重复单元。

[0054] 可共聚单体的实例包括烯烃类，如乙烯、丙烯、异丁烯、 α -辛烯、 α -十二烯、和 α -十八烯；不饱和酸类，如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐和衣康酸，它们的盐，或它们的单烷基酯或二烷基酯；腈类，如丙烯腈和甲基丙烯腈；酰胺类，如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺；烯烃磺酸类，如乙烯磺酸、烯丙基磺酸和甲代烯丙基磺酸，或其盐；烷基乙烯基醚类；N-丙烯酰胺甲基三甲基氯化铵、烯丙基三甲基氯化铵、二甲基烯丙基乙基基酮、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯、和偏二氯乙烯；聚氧化烯(甲基)烯丙基醚，如聚氧化乙烯(甲基)烯丙基醚和聚氧化丙烯(甲基)烯丙基醚；聚氧化烯(甲基)丙烯酸酯，如聚氧化乙烯(甲基)丙烯酸酯和聚氧化丙烯(甲基)丙烯酸酯；聚氧化烯(甲基)丙烯酰胺，如聚氧化乙烯(甲基)丙烯酰胺和聚氧化丙烯(甲基)丙烯酰胺；聚氧化乙烯(1-(甲基)丙烯酰胺-1,1-二甲基丙基)酯、聚氧化乙烯乙基基醚、和聚氧化丙烯乙基基醚；聚氧化乙烯烯丙基胺、聚氧化丙烯烯丙基胺、聚氧化乙烯乙基胺、聚氧化丙烯乙基胺；含羟基 α -烯烃类，如3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇和5-己烯-1-醇；及其衍生物如酰化物。

[0055] 含侧链伯醇羟基的PVA系树脂的一种或两种以上的混合物可以在本发明的树脂组

合物中使用。对于两种以上的混合物,可以组合使用具有彼此不同的皂化度、聚合度或改性率的PVA系树脂,或者具有彼此不同种类的含侧链伯醇羟基的单元的PVA系树脂。

[0056] <气体阻隔性改善型增塑剂>

[0057] 本发明的树脂组合物的特征在于,使用具有5~15个碳原子的多元醇作为改善气体阻隔性的增塑剂。

[0058] 具有5~15个碳原子的多元醇的实例包括季戊四醇($C_5H_{12}O_4$,熔点为238~260°C)、双季戊四醇($C_{10}H_{22}O_7$,熔点为210~218°C)和甘露醇($C_6H_{14}O_6$,熔点为166~168°C)。其中,季戊四醇、双季戊四醇、及其组合为优选的。它们为熔点高于作为树脂组合物主成分的聚乙烯醇系树脂的熔点的多元醇。

[0059] 具有5~15个碳原子的多元醇可以用作PVA系树脂的增塑剂,有助于降低组合物的熔点,并且改善熔融期间的流动性。

[0060] 一般的增塑剂如甘油和聚乙二醇,其在室温下为液体,通常用作聚乙烯醇系树脂的增塑剂。这种液体增塑剂可以降低聚乙烯醇系树脂的流动粘度,并且改善混炼和拉伸期间的操作性。然而,与单独的PVA系树脂相比,液体增塑剂倾向于降低气体阻隔性,并且含有液体增塑剂的气体阻隔膜不能表现出PVA系树脂所固有的预期气体阻隔性。

[0061] 另一方面,当使用具有5~15个碳原子的多元醇时,与单独使用PVA系树脂的情况相比,可以改善气体阻隔性。多元醇似乎起到气体阻隔性改善型增塑剂的作用。虽然机理未阐明,但认为分子尺寸的多元醇可以进入PVA系树脂的非晶部分,并且通过PVA链中的乙烯基醇单元的羟基与双季戊四醇的羟基之间的氢键提高内聚力。在这方面,由于甘油和聚乙二醇在室温下为液体,因此不能获得羟基的内聚力。液体增塑剂可以对PVA系树脂进行增塑,然而,它们不能改善PVA系树脂的气体阻隔性。

[0062] 此外,具有5~15个碳原子的多元醇如季戊四醇和双季戊四醇(以下,多元醇可以称为“气体阻隔性改善型增塑剂”)可以改善膜状成形体的拉伸性。当对由包含具有5~15个碳原子的多元醇(如季戊四醇和双季戊四醇)的本发明的树脂组合物形成的薄膜进行拉伸时,可以应用比由不包含多元醇的树脂组合物形成的薄膜更高的拉伸倍率。这意味着可以允许PVA树脂链的取向性(orientability)的增加,从而增加薄膜强度,以及改善气体阻隔性。虽然机理未阐明,但认为具有5~15个碳原子的多元醇,如季戊四醇和双季戊四醇,在拉伸温度下可以以固体形式存在,并且在拉伸处理期间起到有效的增塑剂的作用。

[0063] 相对于100重量份的聚乙烯醇系树脂,气体阻隔性改善型增塑剂可以以0.1重量份以上、优选1重量份以上、5重量份以上、10重量份以上、11重量份以上、12重量份以上、和15重量份以上、但小于50重量份的量包含。此外,该含量的上限优选为38重量份以下、35重量份以下、30重量份以下、和28重量份以下。在该范围内的优选含量根据适用的熔融成形法和所用多元醇的种类来选择。

[0064] 如果气体阻隔性改善型增塑剂的含量太少,则不能获得改善气体阻隔性的效果。如果含量太大,熔融成形变得困难。过大含量的增塑剂相对降低了组合物中聚乙烯醇系树脂的含量,这可能导致树脂组合物的气体阻隔性的劣化。

[0065] 这样的季戊四醇可以通过在碱性条件下将乙醛和甲醛缩合来合成。然而,还可以使用市售品(例如,由Perstorp制造的“Penta mono”等)。

[0066] 双季戊四醇通常可以通过以下来制造:(i)作为通过醛和甲醛之间的醛醇缩合而

合成的季戊四醇的副产物的获得方法, (ii) 使用磷酸、硫酸等由季戊四醇合成聚季戊四醇混合物的方法, (iii) 使脲与季戊四醇反应的方法等。在任一种合成方法中, 双季戊四醇作为与其他化合物的混合物获得。为此, 为了增加双季戊四醇的含量, 优选将金属氢氧化物或碱土类金属氢氧化物添加至其中季戊四醇和醛已经反应的液体中。作为双季戊四醇, 可以使用市售品, 并且市售品的实例包括由Perstorp制造的“Di-Penta90”。

[0067] 双季戊四醇通常包含约5重量%的季戊四醇作为副产物。为此, 在精确调节季戊四醇含量的情况下, 推荐使用纯化的或高纯度的双季戊四醇。

[0068] 作为气体阻隔性改善型增塑剂的多元醇如季戊四醇和双季戊四醇也可以单独使用。然而, 优选季戊四醇和双季戊四醇的组合。双季戊四醇通常包含季戊四醇作为杂质。因此, 使用双季戊四醇可得到季戊四醇和双季戊四醇的混合物。另一方面, 季戊四醇可以作为单一化合物使用。

[0069] 当组合使用双季戊四醇(DPE)和季戊四醇(PE)时, 两种化合物的含量比率(DPE/PE)优选根据熔融成形法的种类适当选择。

[0070] 例如, 在薄膜成形的情况下, 在T模法中, 混合比率(DPE/PE)优选为10以上、特别优选30以上, 并且100以下、进一步优选70以下。当季戊四醇作为双季戊四醇的杂质作为副产物包含时, 其含量不超过双季戊四醇含量的1/10, 换言之, DPE/PE为10以下。在该情况下, 在混合物中主要包含双季戊四醇。

[0071] 在吹胀成形法(吹塑成形)中, 两种化合物的混合比率(DPE/PE)为0.1~10, 优选0.3~5, 更优选0.5~2。这是季戊四醇和双季戊四醇优选以几乎相等的量包含的情况。

[0072] 两种化合物的优选混合比率取决于成形方法的种类, 但原因尚不清楚。T模法使用冷却辊来冷却熔融挤出的薄膜, 而吹胀成形法使用空气冷却。这种冷却方法的差异可能是一个潜在的原因。

[0073] <其他成分>

[0074] (1) 其他增塑剂

[0075] 本发明的树脂组合物中包含的多元醇可以起到增塑剂的作用。然而, 只要不损害本发明的效果, 可以包含其他增塑剂, 例如其量小于增塑剂总量的3重量%。

[0076] (2) 其他树脂

[0077] 本发明的树脂组合物可以在不损害组合物的效果如熔融成形性和气体阻隔性的范围内(例如小于组合物的30重量%)包含聚合物。其他聚合物的实例包括各种热塑性树脂如聚酰胺、聚酯、聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯。

[0078] (3) 其他添加剂

[0079] 另外, 如果需要, 可以在不损害本发明的效果的范围内(组合物的10重量%以下)包含增强剂、填料、颜料、染料、润滑剂、抗氧化剂、抗静电剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、光稳定剂、表面活性剂、抗菌剂、抗静电剂、干燥剂、抗粘连剂、阻燃剂、交联剂、固化剂、发泡剂、晶体成核剂等。

[0080] 在如上所述的本发明的树脂组合物中, 具有5~15个碳原子的多元醇的存在可以抑制由PVA系树脂的改性引起的气体阻隔性的劣化。因此, 树脂组合物的气体阻隔性可以比单独的包含侧链伯醇羟基的PVA系树脂改善更多。此外, 令人惊讶的是, 当使用具有5~15个碳原子的多元醇作为增塑剂时, 树脂组合物的拉伸性也得到改善。由本发明的树脂组合物

制成的膜成形体的拉伸倍率可以高于由不含增塑剂或含有常规液体增塑剂如甘油的树脂组合物制成的膜成形体的拉伸倍率。此外，树脂组合物的热稳定性也得到改善，而且，可以获得熔融成形中改进的长期成形性。

[0081] [树脂组合物的制造方法]

[0082] 本发明的树脂组合物可以通过以下获得：(i) 将PVA系树脂与气体阻隔性改善型增塑剂和其他成分干混，随后熔融混炼的方法；(ii) 将PVA系树脂的水溶液、气体阻隔性改善型增塑剂、和其他成分混合的方法；等等。优选方法(i)，并且可以获得颗粒状树脂组合物。

[0083] 当组合使用两种以上的多元醇时，如季戊四醇和双季戊四醇的混合物，可以先添加任一种多元醇。例如，通过预先将双季戊四醇和季戊四醇混合获得的混合物(或包含季戊四醇作为副产物的双季戊四醇)可以添加至PVA系树脂中。

[0084] [树脂组合物的熔融成形体及其制造方法]

[0085] 本发明的树脂组合物基于作为主成分的含侧链伯醇羟基的PVA系树脂的特性为可熔融成形的。基于含侧链伯醇羟基的PVA系树脂的熔点和热分解温度之间的差异，可以采用作为热塑性树脂的一般熔融成形方法的熔融挤出成形法。

[0086] 因此，本发明的树脂组合物可以应用于需要气体阻隔性的熔融成形体，特别是由熔融成形膜、拉伸膜或片制成的袋，以及容器如杯、盘、管和瓶，以及它们的盖子等。

[0087] 薄膜和容器可以由本发明的树脂组合物的单层制成。也可以使用在本发明的树脂组合物层上层叠两层以上的其他热塑性树脂、纸类等的多层结构体。在多层结构体中，本发明的树脂组合物的层具有作为气体阻隔层的作用。

[0088] 包含本发明的树脂组合物层作为气体阻隔层的多层结构体可以用于食品包装材料如咖啡胶囊和收缩膜、药物包装材料、化妆品类包装材料如润肤水和粉底盒、金属部件类包装材料、电子部件包装材料、用于需要抑制由氧化或吸水引起的劣化的物品类的包装材料、用于担忧气味传递或气味泄漏的物质的包装材料、各种农业用片材如覆盖片(mulch sheet)、熏蒸用片、育苗用盘和被覆用片，以及用于农业用材料的多层结构体。

[0089] 可应用的熔融成形法包括注射成型、和挤出成形等。挤出成形特别适合作为薄膜和片的成形方法。挤出成形的实例包括T模成形法和吹胀成形法(吹塑法)。不仅可以使用单层挤出，而且可以使用多层挤出。多层挤出(共挤出)适合于制造由层叠膜制成的多层结构体。

[0090] 所得薄膜或片可以进行二次加工，如单轴或双轴拉伸。由于本发明的树脂组合物的拉伸性优异，因此为了增加薄膜强度并且进一步改善气体阻隔性，优选进行拉伸处理。

[0091] 实施例

[0092] 以下，将参考实施例和比较例描述本发明，但本发明不限于以下实施例。

[0093] [测量和评价方法]

[0094] 1. 氧透过量(cc/m² • 天 • atm)

[0095] 使用MOCON氧透过率分析仪OX-TRAN2-21(由Hitachi High-Tech Science Co., Ltd. 制造)，在65%RH和23℃的条件下测量所制造的单层膜的氧透过量(每20μm)。

[0096] 2. 热稳定性(长期成形性(long-run property))

[0097] 使用包含侧链1,2二醇改性PVA的树脂组合物的颗粒，通过上述热熔融法连续数小时制造单层膜，并且目视观察所制造的薄膜的状态。采用长期成形性作为热稳定性的指标。

基于直到在薄膜边缘出现条纹和凝胶的一段时间(分钟)来评价长期成形性。

[0098] 3. 拉伸性

[0099] 使用PVA、粘合性树脂(由Mitsubishi Chemical Corporation制造的“P674V”)和聚丙烯,通过T模法或吹胀成形法来制备PP/粘合剂层/PVA/粘合剂层/PP=40/10/30/10/40(分别具有一定厚度(μm))的五层膜。薄膜的总厚度为 $130\mu\text{m}$ 。将五层膜切割以获得 $90\text{mm} \times 90\text{mm}$ 的试验片。在拉伸温度为 150°C 、预热时间为40秒和拉伸速度为 $200\text{mm}/\text{秒}$ 下,通过拉伸装置(由Bruckner制造的“Laboratory Stretcher KAR04”)在机器方向和横向方向上对试验片进行拉伸。关于以下两种条件进行薄膜的拉伸,然后研究薄膜在哪种条件下可以在不破坏薄膜的情况下进行拉伸。

[0100] 拉伸条件A:6.5倍 \times 6.5倍

[0101] 拉伸条件B:5倍 \times 5倍

[0102] [树脂组合物的成分]

[0103] 1.PVA系树脂

[0104] 使用具有由式(3a)表示的结构单元的含侧链1,2-二醇的PVA系树脂作为含侧链伯醇羟基的PVA系树脂。所使用的含侧链1,2-二醇的PVA系树脂的改性度(侧链1,2-二醇单元的比例)为6mol%,依照JIS K6726测量的皂化度为99mol%,并且依照JIS K6726测量的聚合度为450。

[0105] 2.增塑剂

[0106] (1) 双季戊四醇

[0107] 使用由Perstorp制造的“Di-Penta 90”(纯度为90~100%)。

[0108] (2) 季戊四醇

[0109] 使用由Perstorp制造的“Penta mono”(纯度为95~100%)。

[0110] (3) 甘油

[0111] 使用可从Fujifilm Wako Pure Chemical Industries,Ltd.获得的甘油。

[0112] [树脂组合物的制备和评价]

[0113] 树脂组合物No.1~8(通过T模法的膜成形及评价)

[0114] 将侧链1,2-二醇改性PVA系树脂和增塑剂以表1所示的比例共混,并且使用双螺杆挤出机TEX30 α (由The Japan Steel Works,Ltd.制造)在以下条件下熔融混炼来制备各树脂组合物颗粒。

[0115] 直径(D):15mm

[0116] L/D=60

[0117] 螺杆转速:200rpm

[0118] 设定温度:C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/D=

[0119] 120/150/180/195/200/200/210/210/210 $^\circ\text{C}$

[0120] 螺杆图案:3个混炼螺杆

[0121] 筛网:90/90目

[0122] 排放量:1.5kg/小时

[0123] 所制备的树脂组合物的颗粒用单螺杆挤出机GT-40(Plastic Engineering Laboratory Co.,Ltd.)和T型模头在以下条件下挤出以制备厚度为 $20\mu\text{m}$ 的单层膜。测量所

获得的薄膜的每 $20\mu\text{m}$ 厚度的氧透过量($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$)。进一步, No. 1、2、6和8的拉伸性以及No. 2和4的长期成形性依照上述测量方法来测量。

- [0124] 直径(D): 15mm,
- [0125] L/D=60
- [0126] 螺杆转速: 200rpm
- [0127] 设定温度: C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/D=
- [0128] 150/180/190/195/200/210/210/210/210°C
- [0129] 排放量: 1.5kg/小时
- [0130] 筛网: 90/90目
- [0131] 模头: 宽度为300mm, 衣架型
- [0132] 拉取速度: 2.6m/分钟
- [0133] 辊的温度: 50°C
- [0134] 空气间隙: 1cm
- [0135] [表1]

组合物No	相对于100份PVA的增塑剂的量(份)					成形体的特性		成形性 (分钟)
	DPE	PE	其他	总量	共混比 DPE/PE	氧透过量 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$	拉伸性	
[0136]	1	—	—	—	—	0.56	B	—
	2	25	0.38	—	25.38	66	0.35	A 270
	3	23	2.5	—	25.5	9	0.38	—
	4	11	0.22	—	11.22	49	0.38	— 150
	5	10	1.1	—	11.1	9	0.54	—
	6	5.2	0.1	—	5.3	49	0.49	A —
	7	9.4	1.7	—	11.1	5.7	0.55	—
	8	—	—	22(甘油)	22.0	—	6.7	B —

[0137] 作为包含双季戊四醇和季戊四醇的组合物的组合物No. 2 ~ No. 7的氧透过量比单独的侧链1,2-二醇PVA系树脂低。即,它们的气体阻隔性得到改善。这与No. 8相反, No. 8为包含甘油作为增塑剂的组合物。No. 8显示出氧透过量的显著增加。

[0138] 可以看出,随着双季戊四醇和季戊四醇的总量增加,改善气体阻隔性的效果趋于增加。此外,即使总量几乎相等,也存在DPE/PE共混比越大,改善气体阻隔性的效果越大的趋势(通过No. 2和No. 3之间的比较以及No. 4、No. 5和No. 7之间的比较)。从No. 2和No. 4之间的比较中可以理解,具有更大总量的增塑剂得到优异的长期成形性。

[0139] 对于拉伸性,作为包含双季戊四醇和季戊四醇的组合物的No. 2和No. 6优于仅含侧链1,2二醇PVA系树脂的No. 1和包含甘油作为增塑剂的组合物的No. 8。

[0140] 树脂组合物No. 11 ~ No. 18(通过吹胀成形法的膜成形及评价)

[0141] 使用表2中所示的各树脂组合物以与No.1相同的方式制造颗粒，并且使用吹胀成膜机(由Placo制造)在以下条件下形成膜。依照上述的评价方法来测量所获得的单层膜(厚度:20μm)的每20μm厚度的氧透过量(cc/m²·天·atm)。另外，No.11、12、14和15的拉伸性也依照上述测量方法进行评价。

[0142] 冷却:空气冷却

[0143] L/D:26

[0144] 螺杆:全螺棱(full flight)

[0145] 压缩比:3.0

[0146] 筛网:90/120/90

[0147] 模头直径:75mm φ

[0148] 间隙:1mm

[0149] 吹气比:1.2

[0150] 膜折叠宽度:130mm

[0151] 温度设定:圆筒为210°C,模头为210°C

[0152] [表2]

组合物No	相对于100份PVA的增塑剂的量(份)				成形体的特性	
	DPE	PE	总量	共混比 DPE/PE	氧透过量 cc/m ² ·天·atm	拉伸性
[0153]	11	—	—	—	0.45	B
	12	5.18	0.08	5.3	0.44	A
	13	5.6	5.6	11.1	0.18	—
	14	10.9	0.2	11.1	0.39	A
	15	17.4	0.3	17.6	0.39	A
	16	12.5	12.5	25	0.29	—
	17	0	25	25	0.38	—
	18	24.6	0.4	25	0.33	—

[0154] 作为包含双季戊四醇和季戊四醇的组合物的No.12～No.18具有比单独的侧链1,2二醇PVA系树脂(No.11)更低的氧透过量。即,它们的气体阻隔性得到改善。改善气体阻隔性的效果具有随着双季戊四醇和季戊四醇的总共混量的增加而成比例增加的趋势。另一方面,从No.13和No.14的比较以及No.16和No.18的比较来看,存在当组合物中DPE的量几乎等于PE的量时,即使总共混量几乎相同,改善气体阻隔性的效果也更大的趋势。

[0155] 包含双季戊四醇和季戊四醇的组合物(No.12、No.14和No.15)的拉伸性也优于包含单独的侧链1,2二醇PVA系树脂的组合物(No.11)的拉伸性。

[0156] 产业上的可利用性

[0157] 本发明的树脂组合物可适用于熔融成形,并且提供具有优异的气体阻隔性的成形

体。因此,该树脂组合物适用于各种包装材料,特别是包装用薄膜。另外,包含由该树脂组合物制成的气体阻隔层的多层膜可以适用于食品包装等领域。