



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118382534 A

(43) 申请公布日 2024. 07. 23

(21) 申请号 202280081826.8

(22) 申请日 2022.11.02

(30) 优先权数据

2021-205531 2021.12.17 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/040963 2022.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/112537 JA 2023.06.22

(71) 申请人 东洋制罐集团控股株式会社

地址 日本

申请人 东洋制罐株式会社

(72) 发明人 江幡笃 田代裕树 田口智启

吉川成志 安海隆裕

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int.Cl.

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

B65D 65/40 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

层叠体

(57) 摘要

一种层叠体10的特征在于,具有在两个热塑性树脂层11、13之间设置有粘接剂层15的层结构,粘接剂层15由配合有聚轮烷的粘接剂形成,相对于该层叠体10总量,包含80质量%以上的烯烃系树脂。



1. 一种层叠体,其特征在于,具有在两个热塑性树脂层之间设置有粘接剂层的层结构,其中,

所述粘接剂层由配合有聚轮烷的粘接剂形成,

在所述层叠体中,相对于所述层叠体总量,包含80质量%以上的烯烃系树脂。

2. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

所述烯烃系树脂为乙烯系树脂或丙烯系树脂。

3. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

所述烯烃系树脂为包含乙烯系树脂和丙烯系树脂的树脂组合物。

4. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

在所述粘接剂层中,以小于17质量%的量配合有聚轮烷。

5. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

在所述粘接剂层中,在氨基甲酸酯系粘接剂中配合有聚轮烷。

6. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

在所述聚轮烷中,环状分子侧链末端的官能团为羟基。

7. 根据权利要求1所述的层叠体,其中,

所述两个热塑性树脂层中,一方的热塑性树脂层为由所述烯烃系树脂形成的未拉伸的密封膜,另一方的热塑性树脂层由未拉伸膜或拉伸膜形成。

8. 根据权利要求7所述的层叠体,其中,

所述另一方的热塑性树脂层由拉伸膜形成,在所述拉伸膜设置有无机系覆膜或有机系覆膜。

9. 根据权利要求7所述的层叠体,其中,

在所述一方的热塑性树脂层与另一方的热塑性树脂层之间设置有中间热塑性树脂层。

10. 根据权利要求9所述的层叠体,其中,

所述另一方的热塑性树脂层为拉伸膜,所述中间热塑性树脂层为未拉伸膜或拉伸膜,所述另一方的热塑性树脂层或所述中间热塑性树脂层中的至少一者由所述烯烃系树脂形成。

11. 根据权利要求10所述的层叠体,其中,

在形成所述另一方的热塑性树脂层的拉伸膜或形成所述中间热塑性树脂层的拉伸膜中的至少一者设置有无机系覆膜或有机系覆膜。

12. 一种小袋,其由如权利要求1所述的层叠体得到。

层叠体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种层叠体,更详细而言,涉及一种烯烃系层叠体,其大量包含烯烃系树脂、适于通过热封、超声波密封的粘贴来制造小袋。

背景技术

[0002] 以丙烯系树脂、乙烯系树脂为代表的烯烃系树脂自过去以来就在包装领域中使用,特别是由于热封容易,因此广泛制造具有未拉伸的烯烃系树脂的膜作为密封树脂层的小袋。

[0003] 此外,在小袋这样的包装材料中,要求穿刺强度等强度特性,因此如上述那样的未拉伸烯烃系树脂的膜以层叠有拉伸膜等增强膜的层叠体的形态使用。在这样的层叠体中,增强膜通过干式层压粘接剂等层叠在未拉伸烯烃系树脂膜上。

[0004] 再者,近年来,从环境问题的观点考虑,要求材料的循环利用性。因此,在使用未拉伸烯烃系树脂的层叠体中,要求尽可能增加烯烃系树脂的含量、极力排除了烯烃系树脂以外的材料的单材料化。这是因为,大量包含烯烃系树脂的单材料性高的层叠体可以再次作为烯烃系树脂再利用。

[0005] 然而,使用大量包含烯烃系树脂的层叠体来制袋的小袋的耐冲击性、落袋强度低,当从一定程度的高度落下时经常发生破袋,需要对其进行改善。

[0006] 此外,近年来,开发了具有被称为聚轮烷的分子结构的高分子。该高分子是具有链状的轴分子贯通多个环状分子的环内且在轴分子的两端键合有体积大的基团、环状分子由于空间位阻而不能从轴分子脱离的结构的分子的复合体。这样的复合体被称为超分子。对于该聚轮烷,提出了各种用途。

[0007] 例如,专利文献1中提出了利用含聚轮烷的粘接剂将热熔融粘合层和阻气层贴合而成的真空绝热材料用层叠体。在该层叠体中,由于在粘接剂中配合有聚轮烷,因此粘接剂追随各层的伸缩,其结果是,不产生层间剥离,发挥优异的阻气性。

[0008] 此外,专利文献2中提出了具有由聚轮烷形成的外层的电池包装材料。在该电池包装材料中,外层不是由PET、Ny构成,而是由聚轮烷构成,因此耐磨损性、耐划伤性提高。

[0009] 进而,专利文献3中提出了由含有聚轮烷的热塑性氨基甲酸酯弹性体形成的热塑性弹性体组合物。该弹性体组合物由于含有聚轮烷,因此可以制造伸长率、强度优异的成型体。

[0010] 如此,对于聚轮烷,提出了各种用途,但对于在大量包含烯烃系树脂的单材料性高的层叠体中所使用的粘接剂中的配合,完全没有研究。

现有技术文献

专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2021-1650号公报

专利文献2:日本专利第6153183号

专利文献3:日本专利第6655555号

发明内容

发明所要解决的问题

[0012] 因此,本发明的目的在于,提供一种烯烃系层叠体,该烯烃系层叠体大量包含烯烃系树脂,适合用于循环利用,适合制作耐冲击性、落袋强度优异的小袋。

本发明的另一目的在于,提供一种以通过使用配合聚轮烷的粘接剂而得到的烯烃系树脂为主体的烯烃系层叠体。

技术方案

[0013] 根据本发明,提供一种层叠体,其具有在两个热塑性树脂层之间设置有粘接剂层的层结构,其特征在于,所述粘接剂层由配合有聚轮烷的粘接剂形成,在所述层叠体中,相对于该层叠体总量,包含80质量%以上的烯烃系树脂。

[0014] 在本发明的层叠体(以下称为烯烃系层叠体)中,优选应用下述的方案。

(1) 所述烯烃系树脂为乙烯系树脂或丙烯系树脂。

(2) 所述烯烃系树脂为包含乙烯系树脂和丙烯系树脂的树脂组合物。

(3) 在所述粘接剂层中,以小于17质量%的量配合有聚轮烷。

(4) 在所述粘接剂层中,在氨基甲酸酯系粘接剂中配合聚轮烷。

(5) 在所述聚轮烷中,环状分子侧链末端的官能团为羟基。

(6) 所述两个热塑性树脂层中,一方的热塑性树脂层为由所述烯烃系树脂形成的未拉伸的密封膜,另一方的热塑性树脂层由未拉伸膜或拉伸膜形成。

(7) 所述另一方的热塑性树脂层由拉伸膜形成,在该拉伸膜设置有无机系覆膜或有机系覆膜。

(8) 在所述一方的热塑性树脂层与另一方的热塑性树脂层之间设置有中间热塑性树脂层。

(9) 所述另一方的热塑性树脂层为拉伸膜,所述中间热塑性树脂层为未拉伸膜或拉伸膜,所述另一方的热塑性树脂层或所述中间热塑性树脂层中的至少一者由所述烯烃系树脂形成。

(10) 在形成所述另一方的热塑性树脂层的拉伸膜或形成所述中间热塑性树脂层的拉伸膜中的至少一者上,设置有无机系覆膜或有机系覆膜。

[0015] 根据本发明,还提供一种由上述烯烃系层叠体得到的小袋。

发明效果

[0016] 本发明的烯烃系层叠体具有在两个热塑性树脂层之间设置有粘接剂层的基本结构,相对于该层叠体的总质量,包含80质量%以上的量的烯烃系树脂。因此,烯烃系树脂的单材料性高,循环利用性优异。

[0017] 此外,在本发明中,以烯烃系树脂含量在上述范围内为条件,少量使用烯烃系树脂以外的材料,特别是使用配合有聚轮烷的粘接剂。作为该结果,由该层叠体形成的小袋(袋状容器)虽然几乎都由烯烃系树脂形成,但显示出高的落袋强度,也有效地防止了由从高处落下而引起的破袋。

[0018] 本发明的烯烃系层叠体在满足上述的基本结构等的范围内,通过采用适合作为包装材料的各种层结构,可以提高小袋等包装材料所要求的各种特性。

附图说明

- [0019] 图1是用于说明本发明中使用的聚轮烷的分子结构的图。
图2是表示本发明的烯烃系层叠体的基本层结构的图。
图3是表示由图2的层叠体得到的小袋的剖面结构的图。

具体实施方式

[0020] <聚轮烷>

首先,在本发明中,对配合在粘接剂层中的聚轮烷进行说明。

聚轮烷是公知的化合物,如图1所示,作为整体以1表示的聚轮烷分子具有由链状的轴分子2和环状分子3形成的复合分子结构。即,多个环状分子3包接链状的轴分子2,且轴分子2贯穿环状分子3所具有的环的内部。因此,环状分子3能够在轴分子2上自由滑动,但在轴分子2的两端形成体积大的末端基团4,防止环状分子3从轴分子2脱落。

[0021] 即,环状分子3能够在轴分子2上滑动,因此配合有聚轮烷的粘接剂层的分子自由度高,容易追随邻接的层的伸缩、施加负荷时的应力分散,这成为提高耐冲击性的主要原因。

[0022] 在这样的聚轮烷中,作为链状的轴分子2,已知有各种轴分子,例如,只要能够贯通环状分子所具有的环,则可以是直链或支链,通常由聚合物形成。

[0023] 作为形成这样的轴分子2的聚合物,可列举出:聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素系树脂(羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等)、聚丙烯酰胺、聚环氧乙烷、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醇缩醛、聚乙烯基甲基醚、聚胺、聚乙烯亚胺、酪蛋白、明胶、淀粉、烯烃系树脂(聚乙烯、聚丙烯等)、聚酯、聚氯乙烯、苯乙烯系树脂(聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚树脂等)、丙烯酸系树脂(聚(甲基)丙烯酸、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、丙烯腈-丙烯酸甲酯共聚树脂等)、聚碳酸酯、氨基甲酸酯、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚异丁烯、聚四氢呋喃、聚苯胺、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、聚酰胺(尼龙等)、聚酰亚胺、聚二烯(聚异戊二烯、聚丁二烯等)、聚硅氧烷(聚二甲基硅氧烷等)、聚砜、聚亚胺、聚乙酸酐、聚脲、聚硫化物、聚磷腈、聚酮、聚亚苯基、聚卤代烯烃等。这些聚合物可以适当地共聚,也可以是改性的聚合物。

[0024] 在本发明中,作为形成轴分子2的聚合物,优选的是聚乙二醇、聚异戊二烯、聚异丁烯、聚丁二烯、聚丙二醇、聚四氢呋喃、聚二甲基硅氧烷、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇或聚乙烯基甲基醚,从与配合聚轮烷的粘接剂的亲和性、反应性方面考虑,最优选聚乙二醇。此外,从单材料性的方面考虑,优选聚乙烯、聚丙烯。

[0025] 此外,作为在轴2的两端形成的体积大的末端基团4,可列举出:金刚烷基、三苯甲基、荧光素基、二硝基苯基以及茈基基体,特别是从导入的容易性等方面考虑,优选金刚烷基。

[0026] 所述的轴分子的分子量没有特别限制,但若过大,则存在与粘接剂成分的亲和性变差的倾向,若过小,则存在环状分子的可动性降低、耐冲击性提高效果降低的倾向。从这样的观点考虑,轴分子2的重均分子量 M_w 优选在1000~100000左右的范围内。

[0027] 环状分子3只要是具有能够包接轴分子2的大小的环即可,作为这样的环,可列举出:环糊精环、冠醚环、苯并冠醚环、二苯并冠醚环以及二环己基冠醚环,特别优选环糊精

环。

[0028] 上述那样的环状分子3在一个轴分子2上包接有多个,但通常在将能够包接在每一个轴分子上的环状分子的最大包接数设为1时,环状分子3的包接数为0.001至0.6,更优选为0.002至0.5,进一步优选为0.003至0.4的范围内。若环状分子3的包接数过多,则环状分子3相对于一个轴分子密集地存在,因此其可动性降低,耐冲击性提高效果有降低的倾向。此外,若包接数过少,则轴分子2间的间隙变窄,仍然有可动性降低、耐冲击性提高效果降低的倾向。

[0029] 需要说明的是,环状分子3相对于一个轴分子2的最大包接数可以由轴分子2的长度和环状分子3所具有的环的厚度来计算。

例如,以轴分子2由聚乙二醇形成、环状分子3所具有的环为 α -环糊精环的情况为例,最大包接数如下算出。

即,聚乙二醇的重复单元 $[-CH_2-CH_2O-]$ 两个的量近似于一个 α -环糊精环的厚度。因此,由该聚乙二醇的分子量计算出重复单元数,求出该重复单元数的1/2作为环状分子的最大包接数。该最大包接数设为1.0,环状分子的包接数被调整为所述范围。

[0030] 此外,在本发明中,上述环状分子3所具有的环也可以导入侧链。该侧链在图1中以5表示。

即,通过将这样的侧链5导入环中,可以在相邻的轴分子2之间更可靠地形成适度的空间,有利于耐冲击性的提高。此外,通过侧链5的导入,可以对配合聚轮烷的粘接剂成分赋予反应性,在与粘接剂之间形成交联结构,由此,可以进一步提高形成袋时的强度。

[0031] 作为所述侧链5,优选由碳原子数在3~20的范围内的有机链的重复而形成,这样的侧链的平均重量分子量为300~10000左右。

[0032] 上述那样的侧链5利用环状分子3具有的环所具有的官能团,通过修饰该官能团来导入。例如, α -环糊精环具有18个羟基作为官能团,通过该羟基导入侧链。即,对于1个 α -环糊精环,最多可以导入18个侧链。例如,在 α -环糊精环的18个羟基中的9个上键合有侧链的情况下,其修饰度为50%。这样的修饰度根据并用的粘接剂成分设定在适当的范围内。

[0033] 在本发明中,上述那样的侧链5(有机链)只要不损害环状分子3在轴分子2上滑动这样的聚轮烷的特性,则可以是直链状,也可以是支链状,可以利用开环聚合、自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、RAFT聚合、NMP聚合等,通过使适当的化合物与所述环所具有的官能团反应来导入适当大小的侧链。

[0034] 例如,通过开环聚合,可以导入来自环状内酯、环状醚、环状缩醛、环状胺、环状碳酸酯、环状亚氨基醚、环状硫代碳酸酯等环状化合物的侧链,其中,从容易获得、反应性高、进而容易调整大小(分子量)的观点考虑,优选环状醚、环状硅氧烷、内酯、环状碳酸酯。

[0035] 需要说明的是,利用自由基聚合导入侧链5所使用的化合物是自由基聚合性化合物,但聚轮烷1的环状分子3所具有的环不具有成为自由基引发点的活性部位。因此,在使自由基聚合性化合物反应之前,需要使环所具有的官能团(羟基)与用于形成自由基引发点的化合物、例如有机卤素化合物反应,形成成为自由基引发点的活性部位。

[0036] 此外,作为用于通过自由基聚合导入侧链的自由基聚合性化合物,优选使用具有至少一种具有乙烯性不饱和键的基团、例如(甲基)丙烯酰基、乙烯基、苯乙烯基等官能团的化合物(以下称为乙烯性不饱和单体)。

[0037] 由上述说明可以理解,导入环状分子3的环中的侧链5,根据其导入方式,也有时导入-O-键、-NH-键或-S-键等的重复单元,或者具有羟基、羧基、酰基、苯基、卤原子、甲硅烷基、巯基、乙烯基、NCO基、NCS基等取代基。

而且,根据用于导入侧链5的化合物所具有的官能团的种类,该侧链的一部分也有时与其他轴分子所具有的环状分子的环的官能团键合,形成假交联结构。

[0038] 在本发明中,最优选使用的聚轮烷1是以键合有金刚烷基作为末端基团4的聚乙二醇作为轴分子2,环状分子3具有环状分子3,该环状分子3具有 α -环糊精环,进而导入有聚己内酯等侧链5(末端为OH基)的聚轮烷。

[0039] <基本结构>

参照图2,使用了上述聚轮烷的本发明的烯烃系层叠体10以包含80质量%以上的烯烃系树脂、特别是含有90质量%以上的乙烯系树脂、聚丙烯系树脂为条件,具有在两个热塑性树脂层11、13之间设置有粘接剂层15的基本结构。

[0040] 即,本发明的层叠体10含有非常多的烯烃系树脂,因此单材料性高,循环利用性优异。例如,在使用后作为废弃物被回收的情况下,在适当地进行粉碎、清洗、干燥等之后,可以再次作为烯烃系树脂,将其单独或与未使用的烯烃系树脂混合而进行再利用,可以抑制由循环利用使用引起的物性降低。

[0041] 热塑性树脂层11、13;

在图1中,在热塑性树脂层11、13的形成中,为了实现所述烯烃系树脂含量,通常使用烯烃系树脂。作为该烯烃系树脂,可列举出:低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯与其他烯烃等的共聚树脂等乙烯系树脂;聚丙烯、丙烯与其他烯烃等的共聚树脂等丙烯系树脂。当然,也可以使用其他烯烃系树脂,但优选在包装材料领域中大量使用的乙烯系树脂、丙烯系树脂。

[0042] 此外,烯烃系树脂可以是包含乙烯系树脂和丙烯系树脂的树脂组合物,此外,可以由乙烯系树脂、丙烯系树脂形成热塑性树脂层11,由丙烯系树脂、乙烯系树脂形成热塑性树脂层13。但是,为了提高单材料性,成为最适合循环利用性的形态,优选使用相同的烯烃系树脂形成热塑性树脂层11、13。

[0043] 此外,在本发明中,上述层叠体10使用一方的热塑性树脂层11作为密封树脂层,如图3所示,适于通过利用热封或超声波密封将密封树脂层彼此粘贴来制造小袋20。在该情况下,作为密封树脂层使用的一方的热塑性树脂(烯烃系树脂)层11由未拉伸的烯烃系形成。此外,通过粘接剂层15层叠的另一方的热塑性树脂(烯烃系树脂)层13,为了提高强度、耐热性,优选进行拉伸。

需要说明的是,特别是对于蒸馏杀菌这样的热处理也显示出优异的耐热性,得到强度也高的袋,从这一方面考虑,最优选使用丙烯系树脂作为烯烃系树脂。

[0044] 需要说明的是,在小袋20的成型中使用的烯烃系层叠体10中,未拉伸的烯烃系树脂层11(流延膜)通常具有30~150 μm 的厚度。此外,另一方的被拉伸的烯烃系树脂层13(拉伸膜)以强度、耐热性提高的程度被拉伸和热固定,其厚度通常为10~30 μm 左右。

[0045] 粘接剂层15;

在上述那样的烯烃系层叠体10中,粘接剂层15由先前所述的配合有聚轮烷的粘接剂形成。即,通过这样的粘接剂,一方的烯烃系树脂层11(未拉伸膜)和另一方的烯烃系树脂

层13(拉伸膜)被粘贴,因此能够得到耐热性、耐冲击性等优异的小袋20。

需要说明的是,该粘接剂层15只要存在于热塑性树脂层11、13之间即可,未必一定要与这些树脂层11、13邻接。

[0046] 作为配合聚轮烷的粘接剂,没有特别限定,可以使用氨基甲酸酯系粘接剂、环氧系粘接剂等干式层压粘接剂,但为了最大限度地利用聚轮烷的特性,优选使用氨基甲酸酯系粘接剂。

[0047] 特别是在聚轮烷的侧链5中导入环氧基、环硫基、硫杂环丁基、OH基、SH基、NH₂基、NCO基或NCS基作为官能团的情况下,氨基甲酸酯系粘接剂是有效的。例如,氨基甲酸酯通过多元醇与多异氰酸酯的反应形成。即,在聚轮烷的侧链5中导入了上述官能团的情况下,在通过多元醇和多异氰酸酯的反应形成的氨基甲酸酯的聚合链中,导入聚轮烷的侧链5而形成交联结构,因此最优选于提高袋的强度。

[0048] 氨基甲酸酯粘接剂的形成中使用的多元醇是一分子中具有两个以上OH基的化合物,例如代表性的是二-、三-、四-、五-、六-羟基化合物、一个分子中含有两个以上OH基的聚酯(聚酯多元醇)、一个分子中含有两个以上OH基的聚醚(以下称为聚醚多元醇)、一个分子中含有两个以上OH基的聚碳酸酯(聚碳酸酯多元醇)、一个分子中含有两个以上OH基的聚己内酯(聚己内酯多元醇)、一个分子中含有两个以上OH基的丙烯酸系聚合物(聚丙烯酸多元醇)。从与聚轮烷的亲性和高的方面考虑,本发明中最优选的多元醇为聚酯多元醇。

[0049] 如上所述的聚酯多元醇是通过己二酸、邻苯二甲酸等多元酸与多元醇的缩合反应而得到的聚合物。作为与多元酸反应的多元醇,可以例示乙二醇、丙二醇、新戊二醇、季戊四醇等脂肪族多元醇;二羟基萘、三羟基萘、双酚A等芳香族醇;双-(4-(羟基乙氧基)苯基)硫醚等含硫多元醇等。

[0050] 此外,与多元醇反应的多异氰酸酯是一分子中具有两个以上NCO基的化合物。作为其具体例,不限于于此,可列举出:亚乙基二异氰酸酯、三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯等脂肪族异氰酸酯;异佛尔酮二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、双(异氰酸根合甲基)环己烷、2-异氰酸根合甲基-3-(3-异氰酸根合丙基)-5-异氰酸根合甲基-双环(2,2,1)-庚烷等脂环族异氰酸酯;苯二亚甲基二异氰酸酯、双(异氰酸根合乙基)苯、双(异氰酸根合甲基)萘、双(异氰酸根合甲基)二苯基醚等芳香族异氰酸酯;硫代二乙基二异氰酸酯等含硫脂肪族异氰酸酯;双[2-(异氰酸根合甲硫基)乙基]硫醚等脂肪族硫化物系异氰酸酯;二苯基硫醚-2,4'-二异氰酸酯等芳香族硫化物系异氰酸酯;二苯基二硫醚-4,4'-二异氰酸酯等芳香族二硫醚系异氰酸酯;二苯基砜-4,4'-二异氰酸酯等芳香族砜系异氰酸酯;4-甲基-3-异氰酸根合苯磺酰基-4'-异氰酸根合苯酚酯等磺酸酯系异氰酸酯;4-甲基-3-异氰酸根合苯磺酰基苯胺-3'-甲基-4'-异氰酸酯等芳香族磺酰胺系异氰酸酯;噻吩-2,5-二异氰酸酯等含硫杂环异氰酸酯等。

[0051] 所述多异氰酸酯中,相对于所述多元醇所具有的羟基1摩尔,异氰酸酯基(NCO基)通常以0.8~1.2摩尔左右的量使用。

[0052] 在本发明中,聚轮烷在由所述粘接剂(例如由聚酯多元醇和聚异氰酸酯得到的氨基甲酸酯系粘接剂)形成的粘接剂层15中,只要以小于17质量%、特别是小于10质量%的量存在即可。以这样的量存在聚轮烷时,可以充分发挥聚轮烷的环状分子3的滑动带来的应力分散效果,例如耐冲击性提高,可以有效地抑制制成小袋20时的落袋造成的破袋。

[0053] 以上述那样的量含有聚轮烷的粘接剂涂膜在5°C下的动态粘弹性试验(10Hz)中,损耗角正切($\tan\delta$)提高,振动吸收性提高,这在后述的实施例中得到确认。

例如,在后述的实施例1~4中,在氨基甲酸酯系粘接剂中配合聚轮烷,这样的配合聚轮烷的粘接剂涂膜在5°C下的动态粘弹性试验(10Hz)中的损耗角正切($\tan\delta$)显示为0.21以上,特别优选显示为0.23以上的值,振动吸收性提高。

[0054] 此外,以上述那样的量含有聚轮烷、振动吸收性提高的粘接剂涂膜,为了起到将膜彼此牢固地贴合的作用,优选与不含聚轮烷的粘接剂涂膜为同等的弹性模量,但如后述的实施例的结果所示,实施例1~4的粘接剂涂膜与使用不含聚轮烷的粘接剂涂膜的比较例1同样,在5°C下的动态粘弹性试验(10Hz)中的储能模量 E' 超过1GPa。

[0055] 在本发明中,配合有如上述那样的聚轮烷的粘接剂通过在形成粘接剂的反应成分(例如,在有机溶剂中分散有聚酯多元醇和聚异氰酸酯的涂布组合物)中添加聚轮烷来供给予使用。即,将加入聚轮烷的涂布组合物涂布在形成一方的烯烃系树脂层的膜上,接着,压接形成另一方的烯烃系树脂层的膜,加热至适当的温度,进行聚合固化和溶剂的去除,由此形成粘接剂层15,形成热塑性树脂层11和热塑性树脂层13通过粘接剂层15粘接而成的、图2所示的烯烃系层叠体10。

[0056] 在这样的层叠体10中,粘接剂层15的厚度非常薄,当然是满足层叠体10中的所述烯烃系树脂含量的范围内的厚度。例如,通常为2~5g/m²左右的厚度。

[0057] <烯烃系层叠体的制袋>

上述本发明的烯烃系层叠体10可以作为包装材料用于各种用途,但最优选通过利用未拉伸的热塑性树脂层11的热封或超声波密封进行粘贴而制袋,作为小袋(袋状容器)20使用。

[0058] 制袋可以通过公知的方法来进行。例如通过使用两片烯烃系层叠体10、10的三边密封来制作空小袋,从开口部填充内容物,最后通过热封将开口部闭合。

此外,也可以通过将一片烯烃系层叠体10对折并将两侧端热封来制作空小袋。在该情况下,无需将底部热封。而且,也可以使用侧部或者底部专用的烯烃系层叠体10来制造空小袋。这样的方法在增大小袋20的容积或者赋予立起性上是有利的。

[0059] 如此,由本发明的烯烃系层叠体10制袋而成的填充有内容物的袋,对于以聚丙烯、聚乙烯为代表的烯烃系树脂的单材料性优异,由于大量包含这些烯烃系树脂,因此作为烯烃系树脂的循环利用性优异。进而,虽然含有大量烯烃系树脂,但耐冲击性也高,落袋强度高,有效地抑制了由从高处落下引起的破袋。

[0060] <本发明的优选的方案>

本发明的烯烃系层叠体10只要具有上述烯烃系树脂含量和基本结构,就可以采用各种方式,可以提高包装袋等包装材料所要求的特性。

[0061] 例如,可以在烯烃系树脂层13(经拉伸的烯烃系树脂层)上进一步经由含有聚轮烷的粘接剂层15层叠一个或两个以上的经拉伸的烯烃系树脂层,由此,可以谋求更高强度化。

[0062] 此外,在烯烃系树脂层13(经拉伸的烯烃系树脂层)、或在其上经由粘接剂层15层叠的经拉伸的烯烃系树脂层中的至少一个面上设置无机系覆膜,可以谋求对氧等的阻气性的提高。这样的无机系覆膜有各种金属或金属氧化物等的蒸镀膜、以硅氧化物为主体的涂膜、金属醇盐的缩合物的涂膜、通过羧酸与金属的交联反应而形成的涂膜、金属氧化物分散

而成的涂膜等。此外,在上述蒸镀膜上,作为保护膜(所谓顶涂层),优选设置上述涂膜。

[0063] 该蒸镀膜为通过以溅射、真空蒸镀、离子镀等为代表的物理蒸镀;以等离子体CVD(化学气相沉积)为代表的化学蒸镀等形成的无机质的蒸镀膜,例如为由各种金属或金属氧化物形成的膜。这样的蒸镀膜由无机物形成,因此与乙烯-乙烯醇共聚物等阻气性树脂相比,显示出更高的阻氧性。

[0064] 此外,上述蒸镀膜的形可以在所述热塑性树脂膜表面上直接进行,但为了提高蒸镀膜的平滑性、与膜表面的密合性,优选在膜表面上涂布聚酯、聚乙烯亚胺、丙烯酸树脂、聚酰胺、氨基甲酸酯等具有亲水性的树脂,在涂膜(所谓的增粘涂层)上形成蒸镀膜。

[0065] 在本发明中,从形成的膜致密、确保特别高的阻氧性的观点考虑,优选通过由硅氧化物、铝氧化物、二氧化硅氧化铝复合氧化物等形成的蒸镀膜形成无机系覆膜,特别是从确保透明性(5%以下的雾度)、显示良好的视觉确认性的观点考虑,最优选通过硅氧化物的蒸镀膜形成无机系覆膜。

[0066] 此外,在上述蒸镀膜上,优选设置所述无机系的涂膜作为保护膜层(顶涂层)。这样的涂膜渗透到在所述蒸镀膜中生成的微细的缺陷(裂纹)中,作为防止缺陷的生长、防止新的缺陷的生成的保护膜发挥作用。从与蒸镀膜的密合性的观点考虑,优选作为该涂膜的是含有烷氧基硅烷、烷氧基钛等金属醇盐且一部分缩合的涂膜。

[0067] 上述的无机系覆膜1b的厚度还根据所要求的阻氧性的水平而不同,但在蒸镀膜的情况下,设为不损害在蒸镀时成为基底的热塑性树脂膜1a的特性、且能保证 $1\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atom}$ 以下的透氧度的程度的厚度为好,通常只要具有 $1000\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 、特别是 $100\text{nm} \sim 10\text{nm}$ 左右的厚度即可。

[0068] 此外,无机系覆膜的厚度、构成元素可以通过利用X射线光电子分光法(XPS)、俄歇电子分光法(AES)而进行的深度方向分析、能量分散型X射线分析(EDX)等来确定。

[0069] 此外,为了确保阻气性,也可以设置有机系覆膜来代替上述无机系覆膜,有以聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物为主体的涂膜等。此外,覆膜的形成可以在所述热塑性树脂膜表面上直接进行,但为了提高覆膜的平滑性、对膜表面的密合性,优选在膜表面涂布聚酯、聚乙烯亚胺、丙烯酸树脂、聚酰胺、氨基甲酸酯等具有亲水性的树脂,在涂膜(所谓的增粘涂层)上形成有机系覆膜。

[0070] 此外,只要烯烃系树脂含量在上述大量的范围内,也可以设置包含烯烃系树脂以外的其他树脂的层。例如,为了抑制由穿刺强度、热处理引起的拉伸层的取向缓和所带来的耐冲击性的降低,也可以设置熔点比聚酰胺、乙烯-乙烯醇共聚物等烯烃系树脂高的树脂的拉伸膜的层作为强度增强层。作为这样的强度增强层最优选的高熔点树脂为聚酰胺。

[0071] 需要说明的是,作为上述聚酰胺,没有特别限制,可以例示各种聚酰胺,但通常优选使用尼龙6、尼龙6,6、尼龙11、尼龙12、尼龙13、尼龙6/尼龙6,6共聚物、芳香族尼龙(例如聚己二酰间苯二甲胺)、非晶尼龙(例如尼龙6I/尼龙6T)等。

[0072] 进而,在形成上述强度增强层的拉伸膜中,为了满足烯烃系层叠体10的单材料性(大量的烯烃系树脂含量),可以在不损害高强度化的范围内在高熔点树脂中混合烯烃系树脂(例如丙烯系树脂),也可以设置烯烃系树脂的拉伸膜和高熔点树脂的拉伸膜的多层拉伸膜作为强度增强层。

[0073] 例如,在本发明中,作为烯烃系树脂最优选使用的丙烯系树脂的未拉伸层用CPP表

示,拉伸层用OPP表示,含聚轮烷的粘接剂层用AD表示,无机系覆膜用INOR表示,进而强度增强层用PP/Ny表示,优选的烯烃系层叠体10的层构成如下所示。

CPP/AD/(INOR)OPP

CPP/AD/(INOR)OPP/AD/OPP

CPP/AD/OPP/AD/(INOR)OPP

CPP/AD/(PP/Ny)/AD/(INOR)OPP

需要说明的是,(INOR)是指可以存在无机系覆膜,也可以不存在,该无机系覆膜可以形成于OPP的任一侧。

此外,PP表示丙烯系树脂,Ny表示尼龙。

[0074] 就将上述的各层或者膜层压而得到的本发明的层叠体也可以将印刷层层叠在各层之间、拉伸层的外侧。

实施例

[0075] 通过以下的实验例说明本发明-1。

以下实验中使用的各种材料如下所述。

[0076] <一方的热塑性树脂层(未拉伸密封膜)>

CPP膜:

TORAY ADVANCED FILM株式会社制TORAYFAN ZK500。

厚度;70 μm 。

膜的树脂组成;

聚丙烯(PP)成分80质量%。

聚乙烯(PE)成分20质量%。

[0077] <另一方的热塑性树脂层>

在一方的面上形成有无机系覆膜的阻气性拉伸聚丙烯膜:

BAOPP膜。

厚度;20 μm 。

构成;OPP/涂膜(增粘涂层)/无机系覆膜。

无机系覆膜:以硅氧化物为主体的蒸镀膜和以硅或硅氧化物为主体的保护膜(顶涂层)。

[0078] <粘接剂>

氨基甲酸酯系粘接剂

Toyo Morton株式会社制。

主剂A;聚酯系(固体成分50质量%)。

固化剂B;多异氰酸酯系(固体成分70质量%)。

主剂A:固化剂B=44:4(质量比)。

[0079] <聚轮烷>

聚轮烷-1

ASM(Advanced Soft Materials)株式会社制。

SeRM Super Polymer SH1300P。

轴分子量;11000。

官能团改性;羟基。

聚轮烷-2

ASM株式会社制SeRM Super Polymer SH2400P。

轴分子量;20000。

官能团改性;羟基

[0080] 层叠体(层压膜)的制作、制袋以及各种物性的测定如下进行。

[0081] <层叠体的制作(层压)>

用干式层压法,将未拉伸密封膜(CPP膜)和阻气性拉伸膜(BAOPP膜)层叠,得到层叠体。此时,使用刮棒涂布机涂布了粘接剂。需要说明的是,涂布量用乙酸乙酯调节至以固体成分计约为 $3 \sim 3.5\text{g}/\text{m}^2$ 。此外,CPP膜以面向BAOPP膜的无机系覆膜的方式进行层叠。

层压后在 50°C 下使其固化 $4 \sim 5$ 天。

[0082] <制袋>

将上述得到的层叠体(层压膜)按照 $140\text{mm} \times 180\text{mm}$ 切出两张,填充 200g 的水进行制袋,得到小袋。制袋使用Fuji Impulse(株)公司制Impulse封口机,在下述条件下进行。

密封条件: 185°C 、 $1.4(\text{s})$ 。

密封宽度:约 5mm 。

[0083] <小袋落袋强度>

使在 5°C 下冷却一晚的小袋以两袋水平重叠的方式从 120cm 的高度下落而进行了测定。将下方的小袋作为试验袋。 N (试验次数) ≥ 3 ,测定了未破袋次数的平均值。

[0084] <粘接剂涂膜的动态粘弹性>

使用了Seiko Instruments(株)公司制的动态粘弹性测定装置。试验条件如下所述。

试验片膜:长度 20mm ,宽度 10mm 。

夹头间距: 5mm 。

温度范围: $-20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 。

升温速度: $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

频率: 10Hz 。

$\tan\delta$ (损耗角正切):

由 5°C 下的损耗模量(E'')/储能模量(E')求出。

E' (储能模量):由 5°C 下的值求出。

[0085] <相对于层叠体总量的烯烃系树脂量>

通过下式求出烯烃系树脂量(质量%)。

[数式1]

烯烃系树脂量(质量%)

$$= \left[1 - \frac{\text{粘接剂量} + \text{烯烃系树脂以外的树脂量}}{\text{层叠体总量}} \right] \times 100$$

[0086] 在上述式中,粘接剂的涂布量为 $3.25\text{g}/\text{m}^2$,厚度设为 $3.5\mu\text{m}$,密度假定为 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 进行计算。

聚丙烯(PP)的密度假定为 $0.90\text{g}/\text{cm}^3$ 进行计算。此外,聚乙烯(PE)的密度假定为

0.93g/cm³进行计算。

[0087] <实施例1>

氨基甲酸酯系粘接剂(主剂A 44g、固化剂B 4g)和聚轮烷-1(0.48g),相对于主剂A、固化剂B和聚轮烷-1合并而成的固体成分,聚轮烷-1为1.制作含有9质量%的粘接剂,评价粘接剂涂膜的动态粘弹性,示于表1。(如先前所说明的那样,该粘接剂的涂布量用乙酸乙酯调节至以固体成分计为约3~3.5g/m²)。

[0088] 接着,在CPP膜上涂布上述粘接剂,在其上通过干式层压法层压BAOPP膜,得到层叠体。

将该层叠体在50°C下固化4天后,使用该层叠体制袋成小袋(填充200g的水),评价了落袋强度。

此外,计算相对于层叠体总量的烯烃系树脂含量。

将上述结果示于表2。

[0089] <实施例2>

将聚轮烷-1的量增量为1.48g,除此以外,与实施例1同样地制备粘接剂(聚轮烷-1的含量为5.6质量%),评价了粘接剂涂膜的动态粘弹性。此外,除了使用该粘接剂以外,与实施例1同样地对层叠体和小袋进行制袋,进行了各种特性的评价。将结果示于表1、表2。

[0090] <实施例3>

使用聚轮烷-2代替聚轮烷-1,除此以外,与实施例1同样地制备粘接剂,对层叠体和袋进行制袋,进行了各种特性的评价。将结果示于表1、表2。

[0091] <实施例4>

代替聚轮烷-1而变更为聚轮烷2,除此以外,与实施例2同样地制备粘接剂,对层叠体和袋进行制袋,进行了各种特性的评价。将结果示于表1、表2。

[0092] <比较例1>

不使用聚轮烷-1,除此以外,与实施例1同样地制备粘接剂(聚轮烷含量为0质量%),除了使用该粘接剂以外,与实施例1同样地,对层叠体和袋进行制袋,进行了各种特性的评价。将结果示于表2。

[0093] 在表1、2中,粘接剂用AD表示,聚轮烷-1用PR1表示,聚轮烷-2用PR2表示。此外,AD(PR1)是指在氨基甲酸酯系粘接剂中配合了聚轮烷-1,AD(PR2)是指在氨基甲酸酯系粘接剂中配合了聚轮烷-2。

P0表示烯烃系树脂。

[0094] [表1]

	AD中的PR配合量(质量%)	AD涂膜的tanδ	AD涂膜的E'(GPa)
实施例1	1.9	0.21	>1 (1.53)
实施例2	5.6	0.23	>1 (1.29)
实施例3	1.9	-	-

实施例 4	5.6	-	-
比较例 1	0	0.21	>1 (1.61)

[0095] [表2]

	层构成	粘接剂中的 PR 量 (质量%)	未破袋次数 (次)	相对于层叠体总量的 PO 量 (质量%)
实施例 1	BAOPP/AD (PR1) /CPP	1.9	>10 (14)	96
实施例 2	BAOPP/AD (PR1) /CPP	5.6	>10 (15)	96
实施例 3	BAOPP/AD (PR2) /CPP	1.9	>10 (14)	96
实施例 4	BAOPP/AD (PR2) /CPP	5.6	>10 (14)	96
比较例 1	BAOPP/AD/CPP	0	10	96

[0096] <参考例>

将聚轮烷-1或聚轮烷-2的配合量增量到5.33g,除此以外,与实施例1或实施例3同样地进行,制备聚轮烷-1或聚轮烷-2的含量为17.7质量%的粘接剂,与实施例1或实施例3同样地制作小袋,进行落袋试验。其结果表明,未破袋的次数与未配合聚轮烷的比较例1没有太大变化,粘接剂中的聚轮烷含量以小于17质量%为最优选。

[0097] 通过以下的实施例对本发明-2进行说明。

以下实验中使用的各种材料如下所述。

<密封聚乙烯膜>

使用了厚度150 μm 的直链低密度聚乙烯膜。

[0098] <基材聚乙烯膜>

使用了厚度25 μm 的双轴拉伸聚乙烯膜。

[0099] <粘接剂>

氨基甲酸酯系粘接剂

Toyo Morton株式会社制。

主剂C;聚酯系(固体成分60质量%)。

固化剂D;聚异氰酸酯系(固体成分52.5质量%)。

主剂C:固化剂D=18:4(质量比)。

[0100] <聚轮烷>

聚轮烷-1

ASM(Advanced Soft Materials)株式会社制。

SeRM Super Polymer SH1300P。

轴分子量;11000。

官能团改性;羟基。

[0101] 层叠体(层压膜)的制作、制袋以及各种物性的测定如下进行。

[0102] <层叠体的制作(层压)>

用干式层压法将密封聚乙烯膜和双轴拉伸聚乙烯膜层叠,得到层叠体。此时,使用刮棒涂布机涂布了粘接剂。需要说明的是,涂布量用乙酸乙酯调节至以固体成分计约为 $3 \sim 3.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

层压后在 50°C 下使其固化4~5天。

[0103] <制袋>

将上述得到的层叠体(层压膜)制成宽度 $130\text{mm} \times$ 高度 $175\text{mm} \times$ 底材折入宽度 36mm ,填充 330g 的水。密封使用热板热封机在以下条件下进行。

密封条件:上表面加热 200°C 、 $1.0(\text{s})$ 、 0.3MPa 。

密封宽度:约 5mm 。

[0104] <小袋落袋强度>

使在 5°C 下冷却一晚的袋以两袋水平重叠的方式从 120cm 的高度下落而进行了测定。

[0105] <实施例5>

氨基甲酸酯系粘接剂(主剂C;18g,固化剂D:4g)和聚轮烷-1(0.26g),相对于主剂A、固化剂B和聚轮烷-1合并而成的固体成分,聚轮烷-1为2.制成含有0质量%的粘接剂。(如先前所说明的那样,该粘接剂的涂布量用乙酸乙酯调节至以固体成分计为约 $3 \sim 3.5\text{g}/\text{m}^2$)。

[0106] 接着,在双轴拉伸聚乙烯膜(BAOPE)上涂布上述粘接剂,在其上通过干式层压法层压密封聚乙烯膜(LLDPE),得到层叠体。

将该层叠体在 50°C 下固化4天后,使用该层叠体制袋成小袋(填充 330g 水),评价了落袋强度。

[0107] <比较例2>

不使用聚轮烷-1,除此以外,与实施例5同样地制备粘接剂(聚轮烷含量为0质量%),除了使用该粘接剂以外,与实施例1同样地对层叠体和袋进行制袋,进行了各种特性的评价。将结果示于表3。

[0108] [表3]

	层构成	粘接剂中的 PR 量 (质量%)	未破袋次数 (次)	相对于层叠体总量的 PO 量 (质量%)
实施例 5	BAOPE/AD (PR-1) /LLDPE	2.0	9	98
比较例 2	BAOPE/AD/LLDPE	0	4	98

附图标记说明

- [0109] 1:聚轮烷
2:轴分子
3:环状分子
4:末端基团

- 5:侧链
- 10:烯烃系层叠体
- 11:热塑性树脂层
- 13:热塑性树脂层
- 15:粘接剂层
- 20:小袋

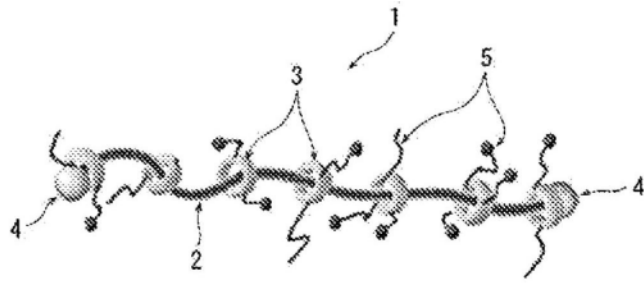


图1

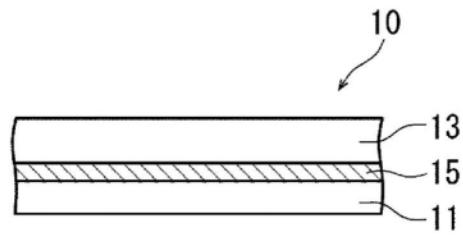


图2

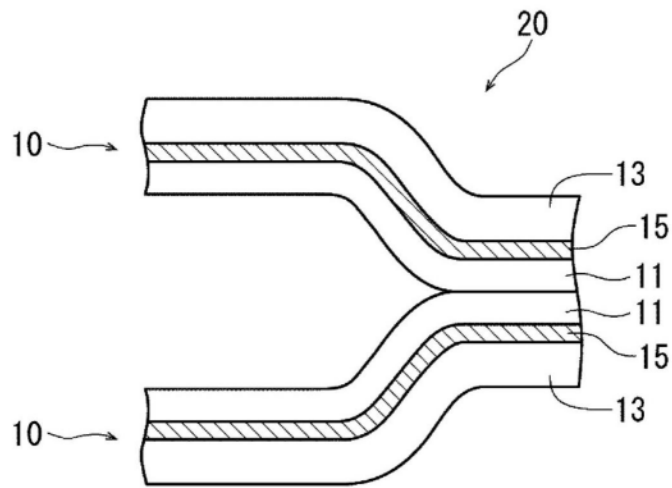


图3