

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98109449. X

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1093034C

[22] 申请日 1998. 3. 17 [21] 申请号 98109449. X

[30] 优先权

[32]1997. 3. 17 [33]JP [31]62909/97

[73] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 古田元信 山口登造

[56] 参考文献

EP734851 1996. 10. 2 \_

EP73707 1996. 10. 16 \_

EP790279 1997. 8. 20 \_

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 周慧敏

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称 层压材料和由所说层压材料形成的纸包装容器

[57] 摘要

本发明涉及一种层压材料,至少包括用作底层的纸层、和液晶聚酯树脂组合物层,其中一层放在其它层上,含有液晶聚酯树脂组合物的层包括(A)作为连续相的液晶聚酯和(B)作为分散相的橡胶,该橡胶具有可和液晶聚酯反应的官能团。该层压材料具有极佳的耐热性、柔韧性和阻气性,本发明还涉及一种由所说层压材料形成的纸包装容器。



## 权利要求书

1. 一种层压材料, 至少包括用作底层的纸层、和液晶聚酯树脂组合物层, 其中一层放在其它层上, 所说的液晶聚酯树脂组合物包括 (A) 56.0-99.9 重量  
5 %的作为连续相的液晶聚酯和 (B) 44.0-0.1 重量%的作为分散相的橡胶, 该橡胶具有可和液晶聚酯反应的官能团。

2. 一种层压材料, 包括用作底层的纸层、液晶聚酯树脂组合物层、和热塑性树脂层, 其中一层放在另一层上, 所述液晶聚酯树脂组合物包括 (A)  
10 56.0-99.9 重量%的作为连续相的液晶聚酯和 (B) 44.0-0.1 重量%的作为分散相的橡胶, 该橡胶具有可和液晶聚酯反应的官能团。

3. 根据权利要求 2 的层压材料, 其中所说的热塑性树脂包括至少一种选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚亚苯基醚、聚醚  
砜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯硫醚和氟树脂的物质。

15 4. 根据权利要求 1-3 中任一权利要求的层压材料, 其中所说的液晶聚酯树脂组合物通过熔化和捏和 56.0wt%-99.9wt%的液晶聚酯 (A) 和 44.0wt%-0.1wt%的橡胶 (B) 而提供, 该橡胶具有可和液晶聚酯反应的官能团。

5. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料, 其中可和液晶聚酯反应的官能团是咪唑基、环氧基或氨基中的任何一种。

20 6. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料, 其中可和液晶聚酯反应的官能团是环氧基。

7. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料, 其中具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶 (B) 包括含有不饱和羧酸缩水甘油酯单元和/或不饱和缩水甘油醚单元的共聚物橡胶。

25 8. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料, 其中具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶 (B) 包括 (甲基) 丙烯酸酯-乙烯- (不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚) 共聚物橡胶。

9. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料, 其中具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶 (B) 包括含有超过 40wt%且小于 97wt%的 (甲基) 丙烯酸酯单元、不  
30 少于 3wt%且小于 50wt%的乙烯单元、和 0.1-30wt%不饱和羧酸缩水甘油酯单元

和/或不饱和缩水甘油醚单元的共聚物橡胶。

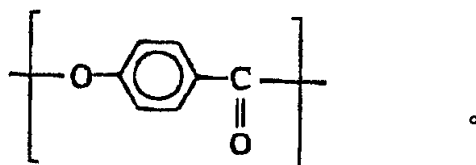
10. 根据权利要求 8 的层压材料，其中（甲基）丙烯酸酯包括至少一种选自丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯的物质。

11. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料，其中所说具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶（B）包括其晶体熔化热量小于 6 J/g 的共聚物。

12. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料，其中具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶（B）具有 3—70 范围的门尼粘度，该门尼粘度是根据 JIS K6300 用大转子在 100°C 下测定的。

13. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料，其中具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶（B）具有 3—30 范围的门尼粘度，该门尼粘度是根据 JIS K6300 用大转子在 100°C 下测定的。

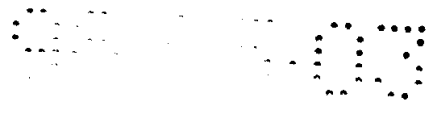
14. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料，其中液晶聚酯（A）包括至少 30mol% 的下述重复单元：



15. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料，其中液晶聚酯（A）通过将芳香二羧酸和芳香二醇以及芳香羟基羧酸反应而获得。

16. 根据权利要求 1 或 2 的层压材料，其中液晶聚酯（A）通过不同芳香羟基羧酸之间的反应而获得。

17. 一种包括权利要求 1 或 2 的层压材料的纸包装容器。



# 说明书

## 层压材料和由所说层压材料形成的纸包装容器

5 本发明涉及一种包括纸层和液晶聚酯树脂组合物层的层压材料。更具体地说，本发明涉及一种具有极佳耐热性、柔韧性和阻气性质的层压材料，本发明还涉及由该层压材料形成的纸包装容器。

其一个表面或两个表面是由聚烯烃加工的纸包装容器具有各种优点，即重量轻、不可断裂、便宜、并足以有益卫生，且广泛用于食品、饮料和其它工业。  
10 但是，这些纸包装容器没有足够的阻气性。已开发纸和聚烯烃膜或工程塑料膜的层压材料用于改进阻气性。但聚烯烃膜和通用的工程塑料膜对于水蒸汽和氧气仍不具备足够的阻气性。这经常引起这些结构的纸包装容器中所含成分氧化、变质和腐烂。常规纸包装容器的另一个问题是耐热性不足。

为解决这些问题现已提出许多技术。例如，日本专利 KOKAI 公开号 JP 平  
15 1-199880A 公开了一种包括纸层和阻气合成树脂的纸包装容器。

在另一个实例中，日本专利 KOKAI 公开号 JP 平 3-061040A 公开了一种包括聚-3-甲基-1-丁烯层和纸层的层压膜。

另外一个实例是日本专利 KOKAI 公开号 JP 平 3-153348A 公开了一种包括纸层和乙烯-乙醇共聚物聚合层的层压板。

20 另一实例是日本专利 KOKAI 公开号 JP 平 5-154964A 公开了一种包括纸层和乙酸乙烯酯共聚物聚合层的包装材料。

然而，提出的这些包括纸层作为底层的层压材料没有一种具有足够的阻气性或耐热性。

其它一些已知的实例是纸和金属箔如铝箔的层压制品，它具有显著的阻气  
25 性，却遇到其它各种问题；即容易造成针孔、柔韧性差、不能应用于微波炉、并且由于存在金属箔而在废料处理方面具有困难。

由此，本发明的目的是提供一种包括用作底层的纸层、和液晶聚酯树脂组合物层的层压材料，它具有极佳的耐热性、柔韧性和阻气性，本发明还提供一种由这种层压材料形成的纸包装容器。

30 发明者为解决上述问题作出了深入的研究，并开发出本发明。本发明涉及





(2) 不同芳香羟基羧酸的组合；

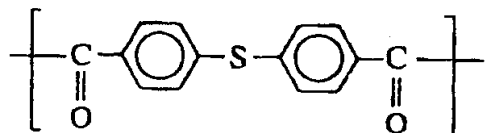
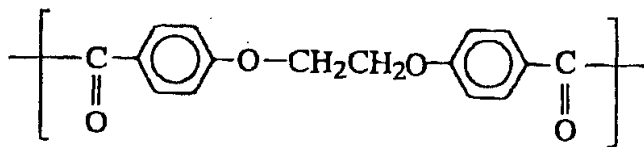
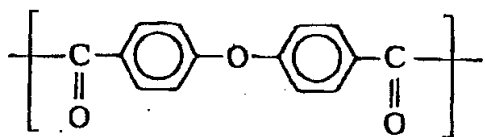
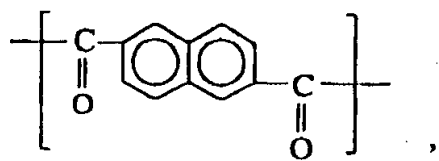
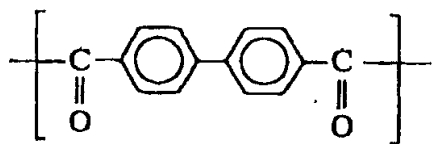
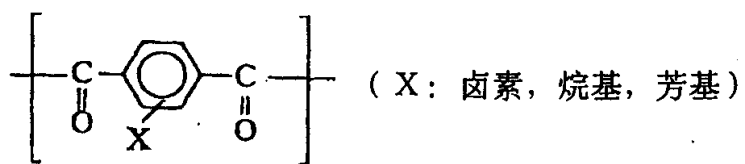
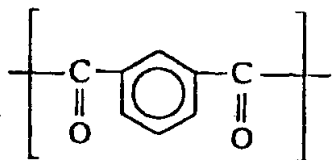
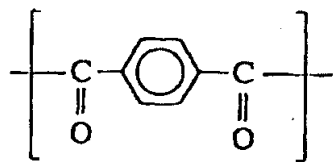
(3) 芳香二羧酸的组合；和

(4) 通过用芳香羟基羧酸制作聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯获得的所得物。

5 芳香二羧酸、芳香二酚和芳香羟基羧酸可以由它们的成酯衍生物代替。

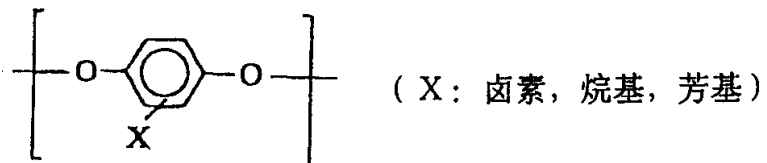
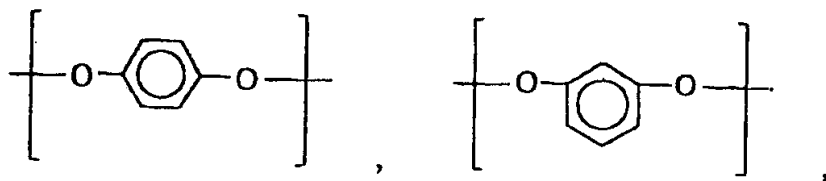
液晶聚酯的重复单元可以是以下给出的 (1) 由芳香二羧酸衍生的重复单元, (2) 由芳香二酚衍生的重复单元, 和 (3) 由芳香羟基羧酸衍生的重复单元, 但并不限于这些结构。

(1) 衍生于芳香二羧酸的重复单元

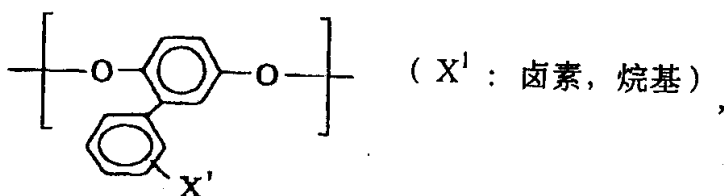


(2) 衍生于芳香二酚的重复单元

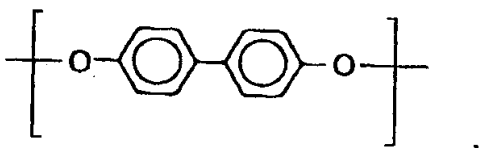
5



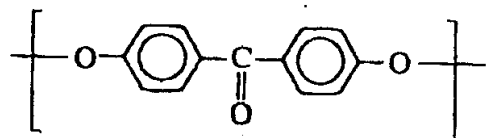
10



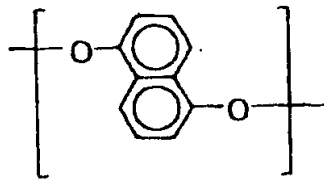
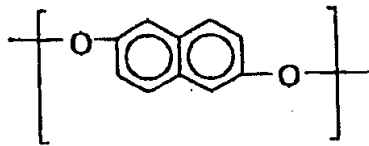
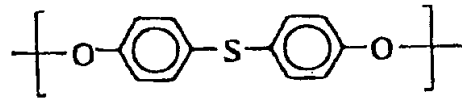
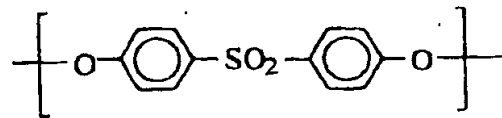
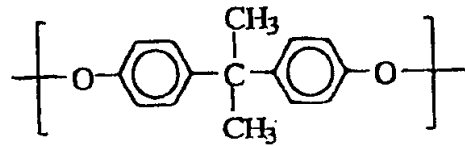
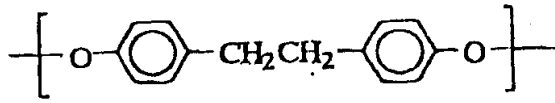
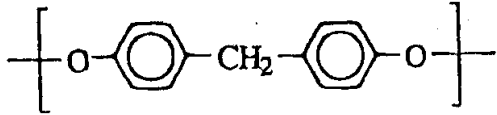
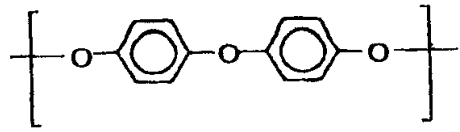
15



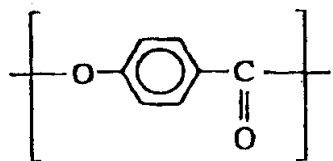
20



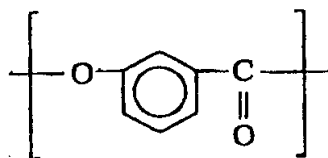
5



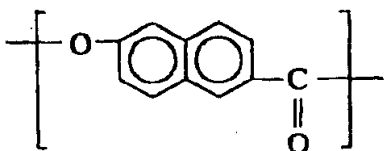
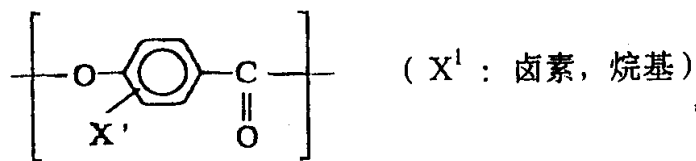
(3) 衍生于芳香羟基羧酸的重复单元



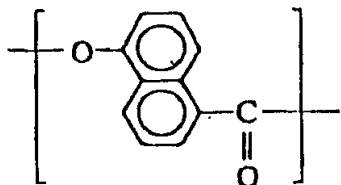
5



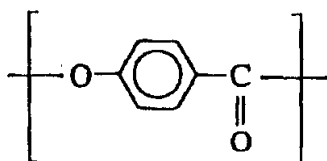
10



15

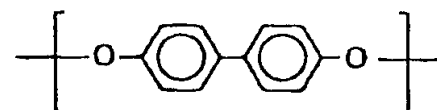
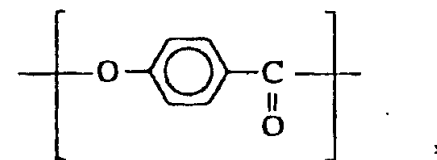
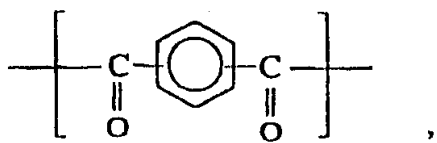


适用的液晶聚酯基于耐热性、机械性能和加工性能的良好平衡, 优选包括至少 30%mol 如下定义的重复单元:

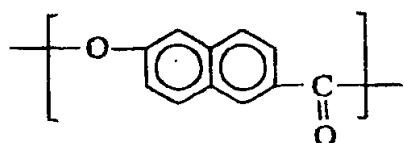
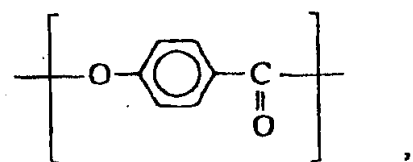


并且具体具有选自以下所示 (I) - (VI) 组成的基团的重复单元的组合:

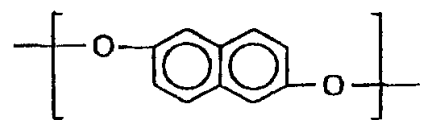
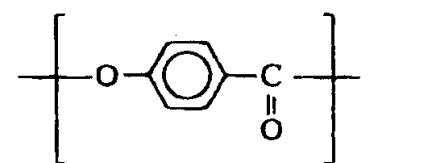
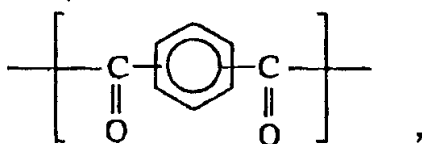
(I)



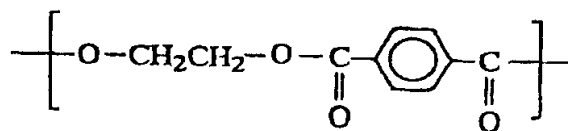
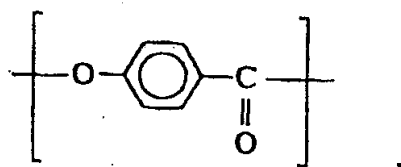
(II)



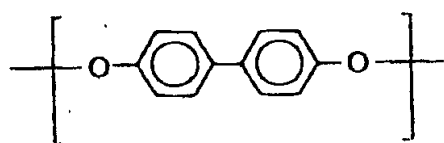
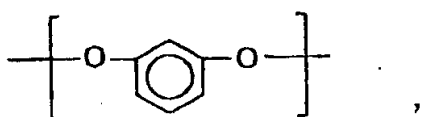
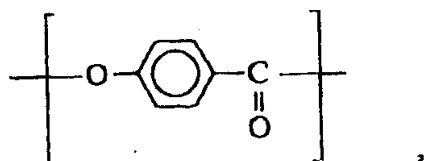
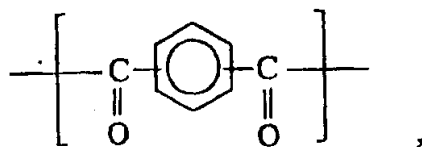
(III)



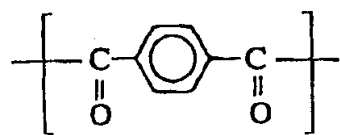
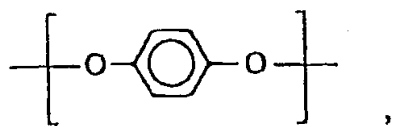
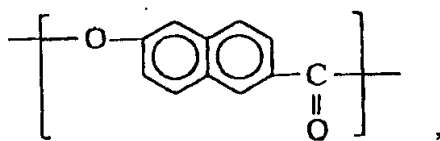
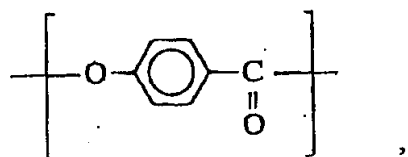
(IV)



(V)

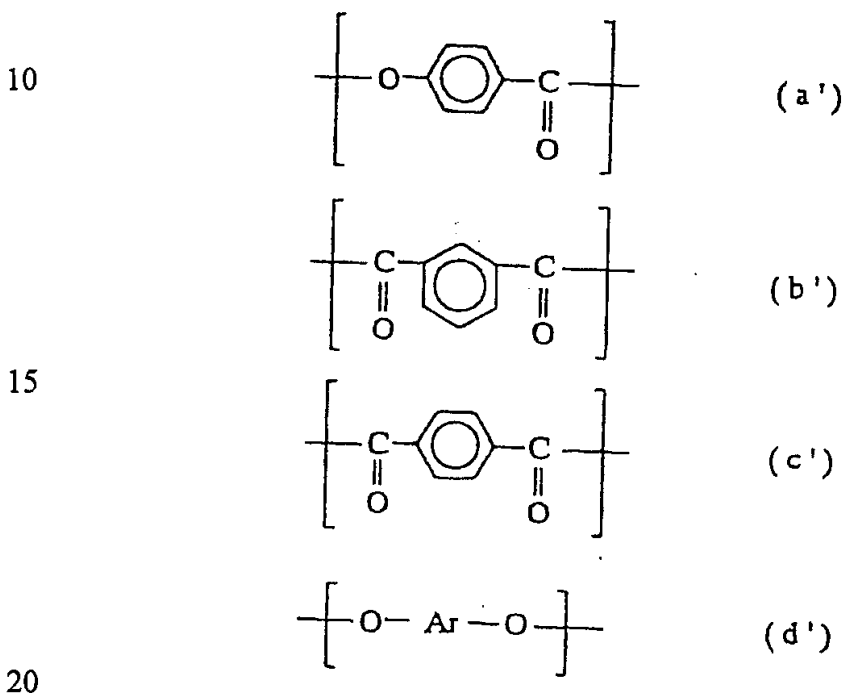


(VI)



这些液晶聚酯 (I) - (VI) 的制造在例如日本专利 KOKOKU 公开号 JP 昭 47-47870A、JP 昭 63-3888A、JP 昭 63-3891A 和 JP 昭 56-18016A、以及日本专利 KOKAI 公开号 JP 平 2-051523A 中有所记载。优选的组合是 (I)、(II) 和 (IV)，更优选组合是 (I) 和 (II)。

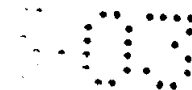
5 考虑到对本发明的液晶聚酯树脂组合物具有高耐热性的要求，优选组分 (A) 液晶聚酯包括 30-80%mol 的重复单元 (a')、0-10%mol 的重复单元 (b')、10-25%mol 的重复单元 (c') 和 10-35%mol 的重复单元 (d')，各重复单元如下所示：



其中 Ar 表示二价芳基。

本发明液晶聚酯树脂组合物的组分 (B) 是具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶。

25 这里，橡胶相当于如 Shinpan Kobunshi Jiten (New Edition of Polymer Dictionary) (Polymer Society 编辑, 1998, Asakura Shoten) 中定义的、在室温下具有橡胶弹性的聚合物物质。橡胶的具体实例包括天然橡胶、丁二烯聚合物、丁二烯-苯乙烯共聚物 (包括无规共聚物、嵌段共聚物 (包括 SEBS 橡胶或 SBS 橡胶) 和接枝共聚物) 及其氢化橡胶、异戊二烯聚合物、氯丁二烯聚  
30 合物、丁二烯-丙烯腈共聚物、异丁烯聚合物、异丁烯-丁二烯共聚物橡胶、异



丁烯-异戊二烯共聚物、丙烯酸酯-乙烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯共聚物橡胶、  
 乙烯-丁烯共聚物橡胶、乙烯-丙烯-苯乙烯三元聚合物橡胶、苯乙烯-异戊二烯  
 共聚物橡胶、苯乙烯-丁烯共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯三元聚合物橡胶、全氟  
 橡胶、氟橡胶、氯丁二烯橡胶、丁基橡胶、硅橡胶、乙烯-丙烯-非共轭二烯三  
 5 元聚合物橡胶、硫羟橡胶、聚硫橡胶、聚氨酯橡胶、聚醚橡胶（例如聚环氧丙  
 烷）、表氯醇橡胶、聚酯弹性体和聚酰胺弹性体。优选的实例是丙烯酸橡胶、  
 丁二烯-苯乙烯共聚物及其氢化橡胶、和丙烯酸酯-乙烯共聚物，特别优选（甲  
 基）丙烯酸酯-乙烯共聚物橡胶。

10 这些橡胶物质可以根据任何制造方法（例如乳液聚合和溶液聚合）在任何  
 催化剂（例如过氧化物、三烷基铝、卤化锂和镍催化剂）的存在下进行制造。

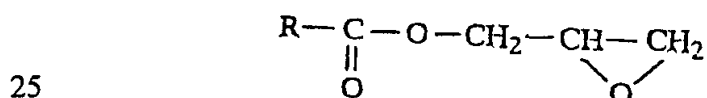
本发明的橡胶（B）是上述具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶中的一  
 种。

可和液晶聚酯反应的官能团可以是噁唑基、环氧基或氨基，优选环氧基。  
 环氧基可以作为另外官能团的一部分存在，例如作为缩水甘油基的一部分。

15 将可和液晶聚酯反应的官能团引入本发明橡胶（B）中的方法没有特别限  
 制，可以适用任何已知的方法。例如，在合成橡胶的过程中，可以将具有可和  
 液晶聚酯反应的官能团的单体通过共聚作用引入橡胶。在另一实例中，具有可  
 和液晶聚酯反应的官能团的单体可以和橡胶接枝共聚。

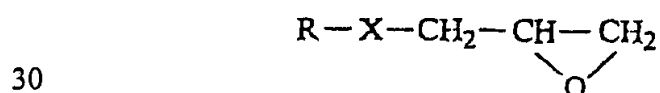
20 具有可和液晶聚酯反应的官能团的单体、特别是具有缩水甘油基的单体，  
 其优选实例包括不饱和羧酸缩水甘油酯和不饱和缩水甘油醚。本发明具有可和  
 液晶聚酯反应的官能团的橡胶（B）优选是含有不饱和羧酸缩水甘油酯单元和/  
 或不饱和缩水甘油醚单元的共聚物橡胶。

不饱和羧酸缩水甘油酯表达为下示的通式：

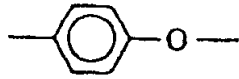


其中 R 代表具有乙烯不饱和键的 2-13 个碳原子烃基。

不饱和缩水甘油醚表达为下示的通式：



其中 R 代表具有乙烯不饱和键的 2—18 个碳原子的烃基, X 代表 CH<sub>2</sub>-O- 或者



5

不饱和羧酸缩水甘油酯的具体实例包括丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、衣康酸二环氧丙酯、丁烯三羧酸三环氧丙酯和对苯乙烯羧酸缩水甘油酯。

10 不饱和缩水甘油醚的具体实例包括乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯基缩水甘油醚和苯乙烯-对缩水甘油醚。

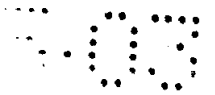
具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶 (B), 其优选的实例是 (甲基) 丙烯酸酯-乙烯- (不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚) 三元聚合物橡胶。

15 (甲基) 丙烯酸酯是由丙烯酸或甲基丙烯酸和一种醇获得的酯。优选醇为含有 1—8 个碳原子的一种醇。(甲基) 丙烯酸酯的具体实例包括丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯。这些实例中的一种或几种的组合可以作为 (甲基) 丙烯酸酯使用。

20 (甲基) 丙烯酸酯-乙烯- (不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚) 三元聚合物橡胶是通过一种已知方法制造的, 例如用自由基引发剂的本体聚合、乳液聚合或者溶液聚合。按照日本专利 KOKOKU 公开号 JP 昭 46-45085A 和日本专利 KOKAI 公开号 JP 昭 61-127709A 的记载, 一种典型的聚合方法在用来产生自由基的聚合引发剂存在下、于不超过 500kg/cm<sup>2</sup> 的压力和 400—300°C 25 的温度条件下制造三元聚合物橡胶。

本发明具有可和液晶聚酯反应的官能团的橡胶 (B) 包括超过 40wt% 且小于 97wt%、优选 45—70wt% 范围的 (甲基) 丙烯酸酯单元, 不少于 3wt% 且小于 50wt%、优选 10—49wt% 范围的乙烯单元, 和 0.1—30wt% 优选 0.5—20wt% 范围的不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚单元。

30 不超过 40wt% 的 (甲基) 丙烯酸酯单元可能会降低橡胶的弹性, 并且可能会减少提



高组合物抗冲击性的效果。另一方面, 不小于 97wt% 的(甲基)丙烯酸酯单元会增加三元聚合物橡胶的脆化点, 并且可能使组合物在低温下的机械性能降低。

少于 0.1wt% 的不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚单元会降低液晶聚酯树脂组合物的抗冲击性。另一方面, 超过 30wt% 羧酸不饱和缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚单元可能会降低组合物的硬度。

本发明的橡胶 (B) 具有优选 3-70 的门尼 (Mooney) 粘度, 更优选 3-30, 首选 4-25。

门尼粘度根据 JIS K6300 在 100°C 下用大转子来测定。

橡胶 (B) 的晶体熔化热的量优选小于 6J/g, 更优选小于 3J/g。不小于 6J/g 的晶体熔化热可能会降低组合物的热稳定性。

通过使用 DSC、以 20°C/min 的速率将橡胶从 -150°C 加热至 100°C 来测定晶体熔化热的量。

根据硫化橡胶的需要可以将本发明的橡胶 (B) 硫化。

(甲基)丙烯酸酯-乙烯-(不饱和羧酸缩水甘油酯和/或不饱和缩水甘油醚)三元聚合物橡胶通过多功能有机酸、多功能胺或咪唑化合物硫化, 但这些例子没有限制本发明的任何意思。

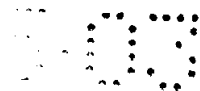
本发明的液晶聚酯树脂组合物包括作为连续相的液晶聚酯 (A) 和作为分散相的橡胶 (B)。

假如液晶聚酯不是连续相, 则液晶聚酯树脂组合物层具有相当低的阻气性和耐热性。

本发明的液晶聚酯树脂组合物含有按下列比例的组分 (A) 和 (B): 组分 (A) 优选 56.0-99.9wt%, 更优选 65.0-99.9wt%, 首选 70-98wt%, 组分 (B) 优选 44.0-0.1wt%, 更优选 35.0-0.1wt%, 首选 30-2wt%。

小于 56.0wt% 的组分 (A) 可能会降低阻气性。另一方面, 大于 99.9wt% 的组分 (A) 可能会造成组合物膜形成特性的改进不足, 并且增加制造费用。

任何已知的方法均可应用于制造本发明的液晶聚酯树脂组合物。一种可用的方法是将各个溶液状态的组成混合以及将溶剂挥发或者将组合物在溶剂中沉出。从工业角度考虑, 优选将各个熔化状态的组成捏和的方法。可以将诸如单螺杆挤压机、双螺杆挤压机和各种捏和机的捏和设备用于熔化和捏和。特别优选双螺杆挤压机。



熔化和捏和方法中捏和设备的汽缸温度优选设定为 200—360℃范围，更优选 230—350℃范围。

在捏和之前，各个组成可以通过混合机器来混合，例如转式混合机或 Henschel 混合机。或者，将预定量的各个组成分别送入捏和设备中。

5 本发明的液晶聚酯树脂组合物中可以根据需要添加无机填料。无机填料的实例包括碳酸钙、滑石、粘土、硅石、碳酸镁、硫酸钡、二氧化钛、矾土、熟石膏、玻璃薄片、玻璃纤维、碳纤维、氧化铝纤维、硅铝纤维、硼化铝须晶和钛酸钾纤维。

10 本发明的液晶聚酯树脂组合物在制造过程中或者在接下去的工作过程中可以根据需要进一步添加其它添加剂。添加剂的例子包括有机填料、抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、润滑剂、抗静电剂、无机和有机着色剂、防蚀剂、交联剂、起泡剂、荧光剂、表面光滑剂、表面光泽改进剂、以及例如氟树脂的脱模改进剂。

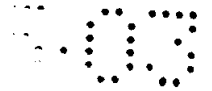
15 本发明液晶聚酯树脂组合物层的厚度没有特别的限制，优选 3—500 $\mu\text{m}$ ，更优选 3—200 $\mu\text{m}$ 。

本发明的层压材料还可以包括热塑性树脂层。优选热塑性树脂包括至少一种选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酯（除液晶聚酯外）、聚缩醛、聚酰胺、聚亚苯醚、聚醚砜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚苯硫醚和氟树脂的物质。

20 特别优选那些包括至少一种聚烯烃、聚酯和聚酰胺的物质。

聚烯烃可以是含有 2—20 个碳原子的烯烃和二烯烃的单聚合物和共聚物。烯烃和二烯烃的具体实例包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十六碳烯和 1,4-二十碳烯-1,5-甲基戊烯-2-甲基-1-戊烯。聚烯烃的具体实例包括低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、25 烯、聚（1-丁烯）、聚（4-甲基-1-戊烯）、乙烯/1-丁烯共聚物、乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物、乙烯/1-己烯共聚物、丙烯/乙烯共聚物和丙烯/1-丁烯共聚物。

30 这里的聚酯可以是二价羧酸和二价醇的缩聚物，并且优选芳香二羧酸和亚烷基二醇的缩聚物。聚酯的具体实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯。



这里聚酰胺可以是二价羧酸和二价胺的缩聚物或者氨基羧酸的缩聚物。聚酰胺的具体实例包括聚酰胺 6、聚酰胺 12、聚酰胺 11、聚酰胺 6-6、聚酰胺 6-12、和聚酰胺 MXD6。

假如将本发明的层压材料用于纸包装容器，则在这些热塑性树脂之间优选聚烯烃。聚烯烃中，优选聚乙烯或更具体说是低密度聚乙烯。热塑性树脂层的厚度没有特别的限制，但优选在 5—100 $\mu\text{m}$  范围。热塑性树脂层可以通过已知方法，例如通过热压粘合到纸底层或液晶聚酯树脂层。

可以对本发明的液晶聚酯树脂组合物层和热塑性树脂层进行表面处理。表面处理的可用方法包括电晕放电处理、等离子处理、火焰处理、喷镀处理和溶剂处理。

本发明的层压材料至少包括纸底层 (I) 和液晶聚酯树脂组合物层 (II)。层压材料可以是层 (I) 和层 (II) 的两层层压材料、层 (I) 和 (II) 的三层或多层层压材料，也可以是层 (II)、层 (I) 和热塑性树脂层如聚乙烯层的三层层压材料、或者层 (I) 和 (II) 以及热塑性树脂层的四层或多层层压材料。

另一种允许的层压材料具有结构：热塑性树脂层/层 (I) /层 (II) /热塑性树脂层。层压材料可以具有多层的结构。

在各层之间可以插入粘合层。

粘合层可以是热熔粘合层、聚氨酯粘合层、或者粘膜层。

制造本发明层压材料的方法不受特别限制。一种可用的方法是将纸层结合至通过吹膜成膜法或 T-膜头挤压法获得的液晶聚酯树脂组合物膜，或者将纸层用热辊或通过压力机的热压结合至热塑性树脂膜。另一种可用的方法是用熔化的液晶聚酯树脂组合物涂敷纸层。还有一种可用方法是将纸层放在通过共挤压液晶聚酯树脂组合物和热塑性树脂获得的层压件上。

本发明的层压材料用于纸包装容器。

无论是纸包装容器的形状还是其制造方法均没有特别的限制。例如，纸包装容器的形状可以是矩形、平行六面体、立方体、圆柱体或三角形顶。例如将层压材料冲压成所需形状，通过热熔接或者超声熔接形成纸包装容器。

本发明的层压材料不会产生含卤气体，处理或燃烧也不会留下灰垢。该层压材料可用于微波炉。



纸包装容器的层压结构优选具有热塑性树脂层，如低密度聚乙烯层，作为直接和包装物接触的最内层。

包装物可以是牛奶、乳制品、咖啡、乌龙茶、红茶、绿茶、运动饮料、汤汁、浓汤、矿泉水、果汁、酒精、化妆品、香水和化学品。

5 图 1 举例说明一种由本发明层压材料形成的纸包装容器。

该纸包装容器包括直接接触包装物如果汁的最内层低密度聚乙烯层、液晶聚酯树脂组合物的中间层、和最外层的纸层。

本发明通过实施例加以描述，但这些实施例仅用于解释而没有限制本发明的意图。

10 (1) 组分 (A) 液晶聚酯

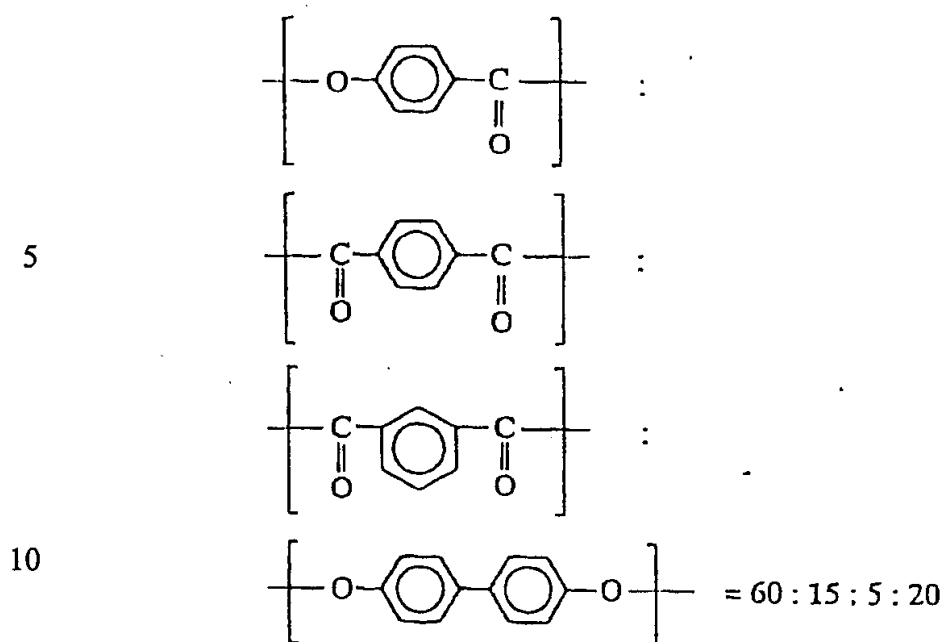
(i) 将包括 8.3kg (60mol) 对乙酰基苯甲酸、2.49kg (15mol) 对苯二甲酸、0.83kg (5mol) 间苯二甲酸和 5.45kg (20.2mol) 4,4'-二乙酰基联苯的混合物装入带有梳形搅拌叶片的聚合器中，在氮气环境下搅拌加热，并且在 330℃ 下聚合 1 小时。当作为副产物析出的气态乙酸通过回收用冷却管液化并且除去时，将混合物剧烈搅拌聚合。将系统逐渐冷却并且在 200℃ 下取出所得聚合物。所得聚合物通过 Hosokawa Micron Co., Ltd. 制造的锤磨机研磨成粒径不大于 2.5mm 的颗粒。在旋转干燥炉中将聚合物颗粒于氮气环境中 280℃ 下处理 3 小时，结果生产具有 324℃ 流动温度和如下定义的重复单元的全部芳香聚酯颗粒。

20 流动温度是在融化粘度为 48,000 泊下、用 Shimadzu Corp. 制造的流动测试仪 CFT-500 测定的，通过在 100kgf/cm<sup>2</sup> 负载条件下从内径 1mm 且长 10mm 的喷嘴中压出以 4℃/min 速率加热的树脂。

以下将这样获得的液晶聚酯称作 A-1。于加压条件该聚合物在不低于 340℃ 的温度下表现出光学各向异性。液晶聚酯 A-1 的重复单元比如下定义：

25

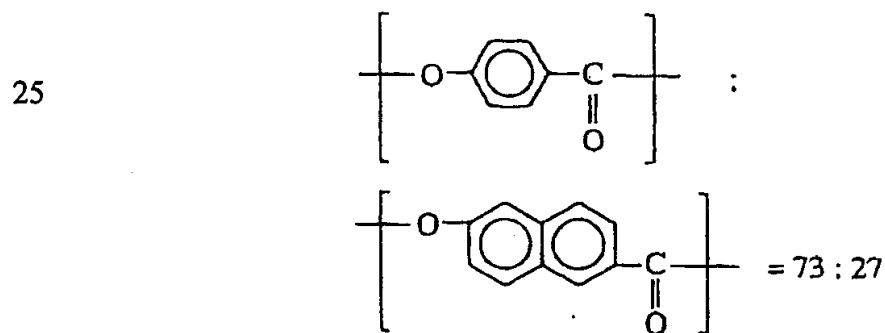
30



(ii) 将包括 16.6kg (12.1mol) 对羟基苯甲酸、8.4kg (4.5mol) 6-羟基-2-萘甲酸、和 18.6kg (18.2mol) 乙酸的混合物装入带有梳形搅拌叶片的聚合器，在氮气环境下搅拌加热，并且在 320°C 下聚合 1 小时，并且在 320°C 下减压至 2.0 托聚合另外 1 小时。乙酸作为副产物不断从系统中离去。将系统逐渐冷却，并且在 180°C 下从系统中取出所得聚合物。

像 (A-1) 一样，研磨所得聚合物，并且在旋转干燥炉中于氮气环境的 240°C 下处理 5 小时，结果生产具有 270°C 流动温度和如下定义的重复单元的全部芳香聚酯颗粒。

以下将这样获得的液晶聚酯称作 A-2。于加压条件该聚合物在不低于 280°C 的温度下表现出光学各向异性。液晶聚酯 A-2 的重复单元比如下定义：



## (2) 组分 (B) 橡胶

根据 JIS K6300 用大转子在 100°C 下测定门尼粘度。

通过 DSC 经过将温度从 -150°C 以 20°C/min 的速率提升至 100°C，来测定液晶的熔化热量。

5 (i) 根据日本专利 KOKAI 公开号 s-61-127709A 中实施例 5 说明的方法制备橡胶。橡胶包括丙烯酸甲酯/乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯=59.0/38.7/2.3 (重量比) 并且具有门尼粘度=15 和晶体熔化热量 < 1 J/g。以下可将该橡胶称作 B-1。

10 (ii) 根据日本专利 KOKAI 公开号 s-61-127709A 中实施例 5 说明的方法制备橡胶。橡胶包括丙烯酸甲酯/乙烯/甲基丙烯酸缩水甘油酯=56.0/40.7/3.3 (重量比) 并且具有门尼粘度=12 和晶体熔化热量 < 1 J/g。以下可将该橡胶称作 B-2。

## (3) 透气性的测定

按以下方式测定所得层压材料的透气性。

15 氧透气性: 根据 JIS K7126 (差压方法), 用氧气在 20°C 温度下进行测定, 单位为  $\text{cc}/\text{m}^2(24\text{hr}(1\text{atm}))$ 。

水蒸气透气性: 根据 JIS Z0208 (杯式方法) 在 40°C 温度和 90% 相对湿度下进行测定, 单位为  $\text{g}/\text{m}^2(24\text{hr}(1\text{atm}))$ 。

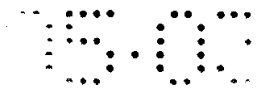
### 参考例 1

20 通过将 77 重量份 A-1 和 23 重量份 B-1 用 Henschel 混合机混合、并且在 349°C 汽缸温度下用 Nihon Seiko Co., Ltd 制造的双螺杆挤压机 TEX-30 于 170rpm 的转速捏和, 获得组合物。

25 将组合物团送入直径为 50mm 的具有圆柱形膜头的单螺杆挤压机中, 并且在 351°C 汽缸温度下以 60rpm 的转速捏和。将熔化的树脂从具有 50mm 直径和 1.0mm 膜头空隙的圆柱形膜头中于 348°C 下向上挤压, 形成管状膜。将干燥空气注入管状膜的中空部分用以膨胀。冷却之后, 通过压料辊将膨胀的管状膜以 15m/min 的缠绕速度卷紧以产生液晶聚酯树脂组合物膜。

该膜沿 MD 方向的拉伸比为 3.1、吹气比为 3.7, 且膜厚度为 39 $\mu\text{m}$ 。以下将该膜称作 g-1。

30 参考例 2



仅用液晶聚酯 A-1 代替参考例 1 的组合物, 按与参考例 1 相同的方式完成膜的形成过程, 但没有获得膜。

#### 参考例 3

除混合物包括 91 重量份 A-2 和 9 重量份 B-2 并且汽缸温度设置为 298°C 外, 按照与参考例 1 相同的方式获得组合物。然后, 除以下条件外按与参考例 1 的相同方式获得膜: 汽缸温度 290°C, 膜头温度 293°C 且离开速度为 25m/min。

该膜沿 MD 方向的拉伸比为 5.5、吹气比为 4.1, 且膜厚度为 31 $\mu$ m。以下将该膜称作 g-2。

#### 参考例 4

除混合物包括 91 重量份 A-2 和 9 重量份由 Sumitomo Chemical Co., Ltd 制造的低密度聚乙烯 L405 (MFR=3.7g/10min) 外, 按照与参考例 3 相同的方式完成膜形成过程。但没有获得膜。

#### 实施例 1

使用 Yoyo Morton Co., Ltd 制造的两组分类型的固化聚氨酯粘合剂 AD-315, 并且在参考例 1 获得的液晶聚酯树脂组合物膜 g-1 上干燥。将 75g/m<sup>2</sup>重量和 120 微米厚度的白纸版通过其上使用的粘合剂粘合在膜的表面, 并且用 Toyo Seiki Co., Ltd 制造的层压机进行热压。得到层压膜。

#### 实施例 2

将液晶聚酯树脂组合物膜 g-2、和 Kaito Chemical Co., Ltd 制造的厚度 35 $\mu$ m 的低密度聚乙烯膜 S-1 依次放在重量为 120g/m<sup>2</sup>的乳白卡片纸上, 并且在加压条件下使其整体化为三层的层压制品。所得层压制品阻气性测试的结果示于表 1。

#### 对比实施例 1

除不使用液晶聚酯树脂组合物膜 g-2 外, 按与实施例 2 的相同方式获得层压膜, 并且让其进行阻气性测试。结果也示于表 1。

#### 实施例 3

图 3 图解说明了这里使用的设备。Kaito Chemical Co., Ltd. 制造的厚度为 30 $\mu$ m 的线型低密度聚乙烯 LL-2 以 3m/min 的速度由辊送入, 同时重量为 60g/m<sup>2</sup>且厚度为 75 $\mu$ m 的无木质纸以 3m/min 的速度由辊送入。将参考例 1 中通过捏和 77wt%A-1 和 23wt%B-1 的组合物而获得的团、从直径为 50mm 的单螺杆



挤压机的T-膜头(4)中在线型低密度聚乙烯LL-2(5)和无木质纸(6)之间被挤压。挤压条件为:汽缸温度350℃、转速80rpm、膜头口宽300mm、膜头分开空隙0.8mm,并且膜头温度352℃。使用加热至190℃的热辊(7)将它们压制并且在绕紧辊(9)上以3m/min的速度卷紧,得到三层的层压制品。层压制品中液晶聚酯树脂组合物层的厚度为47μm。层压制品的阻气性能示于表1。

对比实施例2

除仅使用A-1代替77wt%A-1和23wt%B-1的组合物外,按照与实施例3相同的方式完成膜形成过程。所得A-1层的厚度明显不均匀,并且没有获得所需的层压制品。

10 表1

	层压制品的结构	水蒸气透气性 (g/m <sup>2</sup> ·24hr·atm)	氧透气性 (cc/m <sup>2</sup> ·24hr·atm)
实施例1	g-1/粘合剂层/白纸版	0.2	0.3
实施例2	低密度聚乙烯/g-2/乳白卡片纸	0.3	0.3
对比实施例1	低密度聚乙烯/乳白卡片纸	39	>1000
实施例3	线型低密度聚乙烯/液晶聚酯树脂组合物/无木质纸	0.2	0.2
对比实施例2	线型低密度聚乙烯/A-1/无木质纸		

本发明的层压制品具有卓越的阻气性能,并且相对便宜和具有良好的加工性能。该层压材料由于燃烧时不留下灰垢并且不产生任何含卤气体,所以该层压材料具有环保意识。该层压材料可以应用于微波炉并且可以广泛使用于包装食品、牛奶、乳制品、果汁、酒精、化学品、化妆品和电子材料。



说明书附图

---

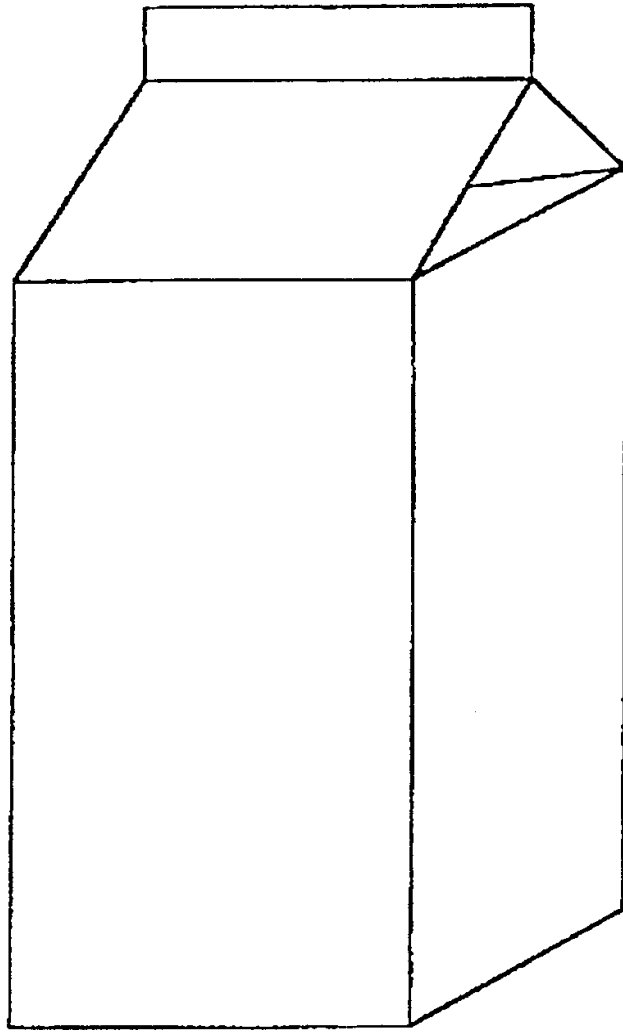


图 1

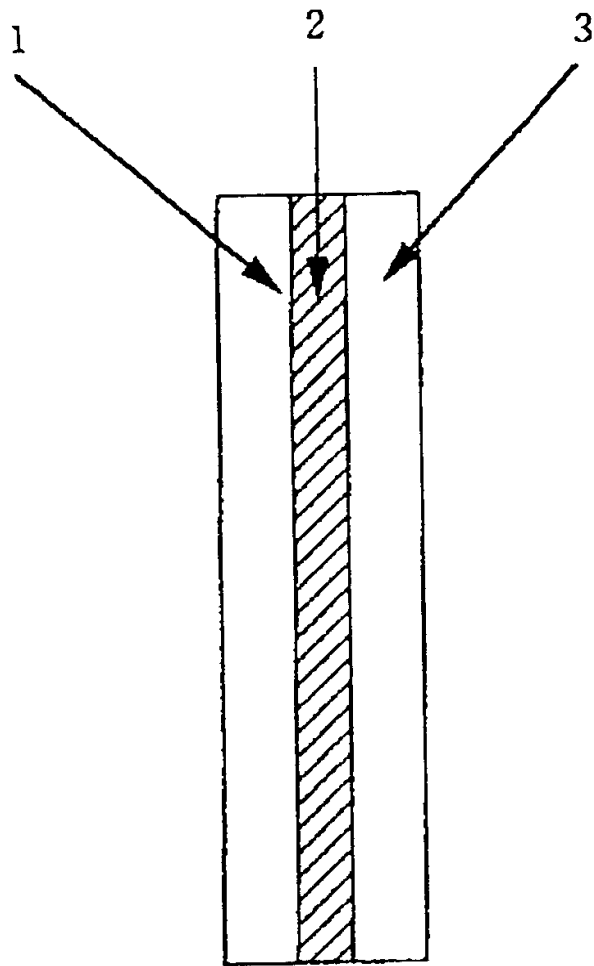


图 2

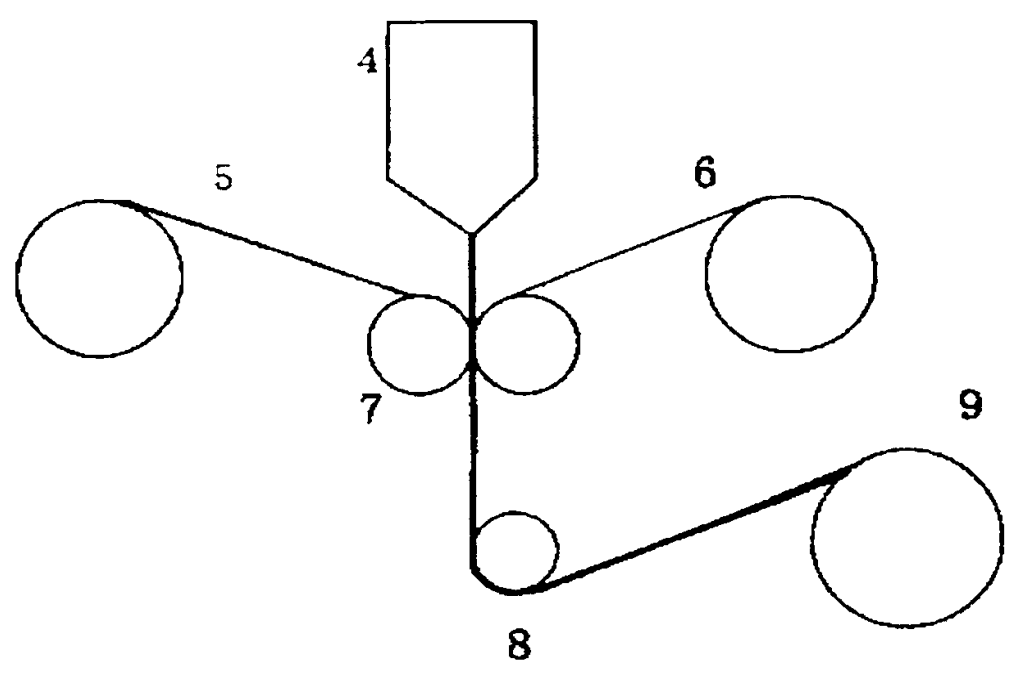


图 3