



(51) МПК
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 23/08 (2021.05); *C08L 29/04* (2021.05); *C08K 3/105* (2021.05); *C08K 3/11* (2021.05); *B32B 27/28* (2021.05); *B29B 9/12* (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2019138021, 27.06.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.06.2018

Дата регистрации:
16.03.2022

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
27.06.2017 JP 2017-124870

(43) Дата публикации заявки: 27.07.2021 Бюл. № 21

(45) Опубликовано: 16.03.2022 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 27.01.2020

(86) Заявка РСТ:
JP 2018/024311 (27.06.2018)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2019/004263 (03.01.2019)

Адрес для переписки:
191036, Санкт-Петербург, а/я 24,
"НЕВИНПАТ", А.В. Поликарпову

(72) Автор(ы):

**ТАКЕСИТА Кейске (JP),
 НАКАДЗИМА Такуя (JP),
 НИСИМУРА Даити (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

Митсубиси Кемикал Корпорейшн (JP)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: JPН 07330994 А, 19.12.1995. WO 2013/
146533 А1, 03.10.2013. RU 2495063 С2, 10.10.2013.
RU 2599297 С2, 10.10.2016.

(54) **Композиция на основе сополимера этилена и винилового спирта для формования из расплава, гранула и многослойная структура**

(57) Реферат:

Изобретение относится к формуемой из расплава композиции сополимера этилена и винилового спирта. Композиция содержит: сополимер этилена и винилового спирта, соединение щелочного металла в количестве 1-1000 частей на млн, в пересчете на металл, исходя из массы композиции и соединение железа в количестве 0,01-20 частей на млн, в пересчете на металл, исходя из массы композиции. Массовое

отношение соединения щелочного металла к соединению железа, в пересчете на металл, составляет от 10 до 100000. Вязкость формуемой из расплава композиции сополимера этилена и винилового спирта уменьшается со временем в течение формования из расплава, что придает ей превосходную способность к долговременному формованию. 3 н.п. ф-лы, 1 табл., 5 пр.

RU 2 766 918 C2

RU 2 766 918 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 23/08 (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 23/08 (2021.05); *C08L 29/04* (2021.05); *C08K 3/105* (2021.05); *C08K 3/11* (2021.05); *B32B 27/28* (2021.05); *B29B 9/12* (2021.05)

(21)(22) Application: **2019138021, 27.06.2018**(24) Effective date for property rights:
27.06.2018Registration date:
16.03.2022

Priority:

(30) Convention priority:
27.06.2017 JP 2017-124870(43) Application published: **27.07.2021 Bull. № 21**(45) Date of publication: **16.03.2022 Bull. № 8**(85) Commencement of national phase: **27.01.2020**(86) PCT application:
JP 2018/024311 (27.06.2018)(87) PCT publication:
WO 2019/004263 (03.01.2019)Mail address:
**191036, Sankt-Peterburg, a/ya 24, "NEVINPAT",
A.V. Polikarpovu**

(72) Inventor(s):

**Takeshita Keisuke (JP),
NAKAJIMA Takuya (JP),
NISHIMURA Daichi (JP)**

(73) Proprietor(s):

Mitsubishi Chemical Corporation (JP)(54) **COMPOSITION BASED ON A COPOLYMER OF ETHYLENE AND VINYL ALCOHOL FOR MOLDING FROM A MELT, A GRANULE AND A MULTILAYER STRUCTURE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical or physical processes.

SUBSTANCE: invention relates to a melt-molded composition of a copolymer of ethylene and vinyl alcohol. Composition contains: copolymer of ethylene and vinyl alcohol, an alkali metal compound in amount of 1–1,000 ppm in terms of metal based on the weight of the composition and an iron compound in amount of 0.01–20 ppm in terms of metal based on the weight of

the composition. Weight ratio of the alkali metal compound to the iron compound, in terms of metal, ranges from 10 to 100,000.

EFFECT: viscosity of the molded ethylene and vinyl alcohol copolymer composition decreases with time during molding from the melt, which gives it excellent long-term molding ability.

3 cl, 1 tbl, 5 ex

Область техники

Настоящее изобретение относится к формуемой из расплава композиции полимера СЭВС, содержащего сополимер этилена и винилового спирта (далее в этом документе иногда называемого просто «полимер СЭВС») в качестве основного компонента, а также относится к гранулам и многослойной структуре. Более конкретно, настоящее изобретение относится к формуемой из расплава композиции полимера СЭВС, обладающей превосходной способностью к долговременному формованию из расплава, и к гранулам и многослойной структуре.

Уровень техники

Полимер СЭВС обладает отличными характеристиками в отношении прозрачности, газонепроницаемости, такой как непроницаемость для кислорода, сохранения ароматических свойств, стойкости к растворителям, стойкости к действию масел и механической прочности, и его широко используют в качестве упаковочных материалов, таких как пищевые упаковочные материалы, упаковочные материалы для фармацевтических продуктов, упаковочные материалы для промышленных химикатов и упаковочные материалы для сельскохозяйственных химикатов.

Однако, полимер СЭВС содержит относительно активные гидроксильные группы в своей молекуле и поэтому подвержен реакции окисления и реакции сшивания при расплавлении при более высоких температурах даже в обычно не содержащей кислорода среде внутри экструдера. Это как правило повышает вязкость полимера СЭВС со временем, затрудняя стабильную обработку полимера СЭВС. Для решения этой проблемы, например, в JP-A-HEI11(1999)-106592 предложена полимерная композиция, которая содержит: (А) омыленный сополимер этилена и винилацетата, имеющий содержание этилена от 20 до 60 мольн. % и степень омыления не менее 90 мольн. %; (В) уксусную кислоту и (С) ацетат магния и/или ацетат кальция, где компонент (В) присутствует в количестве не более 0,05 масс. ч. на 100 масс. ч. компонента (А), компонент (С) присутствует в количестве от 0,001 до 0,02 масс. ч. в пересчете на металл на 100 масс. ч. компонента (А). Полимерная композиция обладает превосходной способностью к долговременному формованию из расплава и может обеспечить формованный продукт с превосходным внешним видом по существу без дефектов типа «рыбий газ», прожилок и окрашивания. Когда образованный продукт предоставляют в форме слоистого материала, он меньше выделяет запах. Данная полимерная композиция обеспечивает превосходную клеящую способность слоистого материала даже после того, как его подвергают вторичной обработке, такой как растяжение и глубокая вытяжка.

Краткое описание изобретения

В последние годы формовочные устройства, как правило, имеют более высокие функциональные возможности для того, чтобы справиться с расхождением питающего блока и формы головок формовочных устройств и более высокими функциональными требованиями по уменьшению толщины слоя и повышению количества слоев многослойных структур, образуемых в виде конечных продуктов с помощью формовочных устройств. С другой стороны, свойства полимера, раскрытого в JP-A-HEI11-106592 могут ухудшаться в таком формовочном устройстве, имеющем внутреннюю конструкцию, усложненную из-за более высоких функциональных требований к загрязнению конечных продуктов, которые, в свою очередь, не удовлетворяют критериям соответствия, понижая таким образом производительность. Поэтому композиция полимера требует улучшения.

Были проведены исследования части конструкции формовочного устройства,

неизбежно вызывающей застой полимера, и было сделано предположение, что ухудшение свойств полимера происходит из-за застоя. Затем была выдвинута идея предоставления композиции полимера СЭВС, обладающей вязкостью, которая уменьшается со временем в течение нагрева, для предотвращения ухудшения свойств полимера.

В результате интенсивных исследований, проведенных с точки зрения вышеизложенного, было обнаружено, что вышеупомянутую проблему можно решить путем введения в композицию полимера СЭВС соединения железа и соединения щелочного металла в определенном массовом соотношении. Традиционно соединение щелочного металла используют как термостабилизатор для полимера СЭВС, но не известно, что когда очень небольшое количество соединения железа используют в сочетании с соединением щелочного металла, вязкость полимера СЭВС уменьшается со временем в течение нагрева. Неожиданно было обнаружено, что когда соединение железа и соединение щелочного металла содержатся в композиции полимера СЭВС в определенном соотношении, вязкость композиции полимера СЭВС уменьшается со временем в течение нагрева, улучшая таким образом способность к долговременному формованию.

Согласно первому аспекту настоящего изобретения, предложена формуемая из расплава композиция полимера СЭВС, содержащая: (А) полимер СЭВС, (В) соединение щелочного металла и (С) соединение железа, где массовое отношение соединения (В) щелочного металла к соединению (С) железа, в пересчете на металл, составляет от 10 до 100000. Согласно второму аспекту настоящего изобретения, предложены гранулы, образованные из формуемой из расплава композиции полимера СЭВС. Согласно третьему аспекту настоящего изобретения, предложена многослойная структура, включающая слой, образованный из формуемой из расплава композиции полимера СЭВС.

Формуемая из расплава композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению содержит: (А) полимер СЭВС, (В) соединение щелочного металла и (С) соединение железа. В композиции полимера СЭВС массовое отношение соединения щелочного металла (В) к соединению железа (С), в пересчете на металл, составляет от 10 до 100000. Композиция полимера СЭВС обладает превосходной способностью к долговременному формованию, потому что вязкость композиции полимера СЭВС уменьшается со временем в течение формования из расплава.

Когда соединение железа (С) присутствует в количестве от 0,01 до 20 частей на млн., в пересчете на металл, исходя из массы композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, композиция полимера СЭВС обладает превосходной способностью к долговременному формованию.

Когда соединение щелочного металла (В) присутствует в количестве от 1 до 1000 частей на млн., в пересчете на металл, исходя из массы композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, композиция полимера СЭВС обладает превосходной способностью к долговременному формованию.

Гранулы, образованные из формуемой в расплаве композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, обладают превосходной способностью к долговременному формованию, потому что вязкость композиции полимера СЭВС понижается со временем, когда гранулы используют для формования из расплава. Поэтому гранулы по настоящему изобретению можно преимущественно использовать, например, для получения формуемого из расплава упаковочного материала для пищевых продуктов, химикатов и сельскохозяйственных химикатов.

Многослойная структура, содержащая слой, образованный из формуемой в расплаве композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, особенно подходит, например, в качестве упаковочного материала для пищевых продуктов, химикатов и сельскохозяйственных химикатов.

5 Описание воплощений

Далее подробно описаны предпочтительные воплощения настоящего изобретения. Следует понимать, что эти предпочтительные воплощения являются иллюстративными и не ограничивают изобретение.

Формуемая из расплава композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению
10 содержит: (А) полимер СЭВС в качестве основного компонента, (В) соединение щелочного металла и (С) соединение железа. В формуемой из расплава композиции полимера СЭВС полимер СЭВС (А) содержится в качестве основного полимера. То есть, доля полимера СЭВС (А) в композиции полимера СЭВС обычно составляет не менее 70 масс. %, предпочтительно не менее 80 масс. %, более предпочтительно не менее
15 90 масс. %, особенно предпочтительно не менее 95 масс. %. Формуемую из расплава композицию полимера СЭВС по настоящему изобретению далее иногда называют просто композицией полимера СЭВС.

Далее, в свою очередь, описаны соответствующие компоненты.

(А) Полимер СЭВС

20 Полимер СЭВС (А), используемый в настоящем изобретении, является нерастворимым в воде термопластичным полимером, обычно получаемым путем омыления сополимера этилена и мономера сложного винилового эфира, то есть сополимером этилена и сложного винилового эфира. В качестве мономера сложного винилового эфира обычно используют винилацетат, из экономических соображений.

25 Для полимеризации этилена и мономера сложного винилового эфира можно использовать известный способ полимеризации, такой как способ полимеризации в растворе, способ полимеризации в суспензии или способ полимеризации в эмульсии. Обычно используют способ полимеризации в растворе, с использованием метанола в качестве растворителя. Омыления получаемого сополимера этилена и сложного
30 винилового эфира можно достичь посредством известного способа.

Полученный таким образом полимер СЭВС (А) в основном содержит структурные звенья этилена и структурные звенья винилового спирта, а также небольшое количество структурных звеньев сложного винилового эфира, оставшихся неомыленными.

В качестве мономера сложного винилового эфира обычно используют винилацетат,
35 потому что его легко приобрести, и он обеспечивает более высокую эффективность обработки для удаления примесей при получении. Другие примеры мономера сложного винилового эфира включают алифатические сложные виниловые эфиры, такие как винилформиат, винилпропионат, винилвалерат, винилбутират, винилизобутират, винилпивалат, винилкапрат, виниллаурат, винилстеарат и винилверсатат, и
40 ароматические сложные виниловые эфиры, такие как винилбензоат. Алифатические сложные виниловые эфиры обычно имеют количество атомов углерода от 3 до 20, предпочтительно от 4 до 10, особенно предпочтительно от 4 до 7. Эти сложные виниловые эфиры обычно можно использовать по отдельности или, если требуется, множество сложных виниловых эфиров можно выбрать из этих сложных виниловых
45 эфиров, чтобы использовать в сочетании.

Содержание структурных звеньев этилена в полимере СЭВС (А) можно регулировать путем регулирования давления подаваемого этилена, когда сополимеризуют этилен и мономер сложного винилового эфира. Содержание структурных звеньев этилена обычно

составляет от 20 до 60 мольн. %, предпочтительно от 25 до 50 мольн. %, особенно предпочтительно от 25 до 48 мольн. %. Если содержание структурных звеньев этилена является слишком низким, полимер СЭВС, как правило, имеет недостаточную газонепроницаемость при высокой влажности и недостаточную растяжимость. С другой стороны, если содержание структурных звеньев этилена является слишком высоким, полимер СЭВС, как правило, имеет недостаточную газонепроницаемость.

Содержание структурных звеньев этилена измеряют согласно ISO 14663.

Степень омыления сложного винилового эфира в полимере СЭВС (А) можно регулировать путем регулирования количества катализатора омыления (обычно щелочного катализатора, такого как гидроксид натрия), температуры омыления, времени омыления и т.п. для омыления сополимера этилена и сложного винилового эфира. Степень омыления обычно составляет от 90 до 100 мольн. %, предпочтительно от 95 до 100 мольн. %, особенно предпочтительно от 99 до 100 мольн. %. Если степень омыления является слишком низкой, полимер СЭВС, как правило, имеет недостаточную газонепроницаемость, термическую стабильность, влагостойкость и т.п.

Степень омыления полимера СЭВС (А) измеряют согласно JIS K6726 (с использованием раствора, полученного путем однородного растворения полимера СЭВС в водном/метаноловом растворителе).

Далее, полимер СЭВС (А) обычно имеет показатель текучести расплава (ПТР) от 0,5 до 100 г/10 мин, предпочтительно от 1 до 50 г/10 мин, особенно предпочтительно от 3 до 35 г/10 мин (измеренный при 210°C при нагрузке 2160 г). Если ПТР является слишком высоким, полимер СЭВС, как правило, характеризуется нестабильной формуемостью пленки. Если ПТР является слишком низким, полимер СЭВС, как правило, имеет слишком высокую вязкость, что затрудняет экструзию расплава.

ПТР, который является показателем степени полимеризации полимера СЭВС, можно регулировать путем регулирования количества инициатора полимеризации и количества растворителя при сополимеризации этилена и мономера сложного винилового эфира.

Полимер СЭВС (А), используемый в настоящем изобретении, может дополнительно содержать структурные звенья, полученные из любого из приведенных ниже сомономеров, в количестве (например, не более 10 мольн. % от полимера СЭВС (А)), которое не ухудшает эффекты настоящего изобретения.

Сомомеры включают: олефины, такие как пропилен, 1-бутен и изобутен; содержащие гидроксильную группу α -олефины, такие как 3-бутен-1-ол, 3-бутен-1,2-диол, 4-пентен-1-ол и 5-гексен-1,2-диол, и производные, включая продукты этерификации и продукты ацилирования этих содержащих гидроксильные группы α -олефинов; гидроксиалкилвинилидены, такие как 2-метилпропан-1,3-диол и 3-метилпентан-1,5-диол; гидроксиалкилвинилидендиацетаты, такие как 1,3-диацетокси-2-метилпропан, 1,3-дипропилокси-2-метилпропан и 1,3-дибутилокси-2-метилпропан; ненасыщенные кислоты, такие как акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота, фталевая кислота (ангидрид), малеиновая кислота (ангидрид) и итаконовая кислота (ангидрид), соли этих ненасыщенных кислот и моноалкиловые и диалкиловые сложные эфиры этих ненасыщенных кислот, каждый из которых содержит C_1 - C_{18} алкильную группу; акриламидные соединения, такие как акриламид, N-алкилакриламиды, включающие C_1 - C_{18} алкильную группу, N,N-диметил акрил амид, 2-акриламидпропансульфоновая кислота и ее соли и акриламидопропилдиметиламин и его кислые соли и четвертичные соли; N-виниламиды, такие как N-винилпирролидон, N-винилформамид и N-винилацетамид; винилцианаты, такие как акрилонитрил и

метакрилонитрил; простые виниловые эфиры, содержащие C₁-C₁₈ алкильную группу, такие как простые алкилвиниловые эфиры, простые гидроксиалкилвиниловые эфиры и простые алкоксиалкилвиниловые эфиры; галогенированные виниловые соединения, такие как винилхлорид, винилиденхлорид, винилфторид, винилиденфторид и
5 винилбромид; винилсиланы, такие как триметоксивинилсилан; аллилацетат, галогенированные аллиловые соединения, такие как аллилхлорид, соединения аллилового спирта, такие как аллиловый спирт и диметоксиаллиловый спирт, и хлорид триметил-(3-акриламидо-3-диметилпропил)аммония и акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту. Их можно использовать по отдельности или в
10 сочетании.

Полимер СЭВС, содержащий первичную гидроксильную группу в своей боковой цепи, является предпочтительным из-за его превосходной газонепроницаемости и превосходной вторичной формуемости. В частности, предпочтительным является полимер СЭВС, полученный путем сополимеризации с содержащим гидроксильную
15 группу α-олефином, и особенно предпочтительным является полимер СЭВС, содержащий структуру 1,2-диола в своей боковой цепи.

В частности, когда используют полимер СЭВС, содержащий первичную гидроксильную группу в его боковой цепи, содержание структурных звеньев, полученных из содержащего первичную гидроксильную группу мономера, обычно
20 составляет от 0,1 до 20 мольн. %, более предпочтительно от 0,5 до 15 мольн. %, особенно предпочтительно от 1 до 10 мольн. % от полимера СЭВС.

Полимер СЭВС после модификации, такой как уретанированный, ацетализированный, цианоэтилированный или оксиалкиленированный СЭВС, можно использовать в
25 настоящем изобретении в качестве полимера СЭВС (А).

Полимер СЭВС (А), используемый в настоящем изобретении, может представлять собой смесь различных полимеров СЭВС. Эти полимеры СЭВС могут иметь различные степени омыления и различные степени полимеризации и содержать различные сомономерные компоненты.

(В) Соединение щелочного металла
30 Композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению содержит соединение щелочного металла (В). Количество соединения щелочного металла (В) в композиции полимера СЭВС обычно составляет от 1 до 1000 частей на млн., предпочтительно от 5 до 800 частей на млн., более предпочтительно от 10 до 700 частей на млн., особенно предпочтительно от 100 до 600 частей на млн., в пересчете на металл, исходя из массы
35 композиции полимера СЭВС. Если количество соединения щелочного металла (В) является слишком большим, производительность, как правило, понижается. Если количество соединения щелочного металла (В) является слишком малым, термическая стабильность, как правило, понижается.

Количество соединения щелочного металла (В) рассчитывают, исходя из композиции
40 полимера СЭВС как конечного продукта, который содержит смолу СЭВС (А), соединение щелочного металла (В), соединение железа (С) и возможные добавки, которые добавляют к композиции полимера, если требуется.

Примеры щелочных металлов для соединения щелочного металла (В), используемого в настоящем изобретении, включают литий, натрий, калий, рубидий и цезий, которые
45 можно использовать по отдельности или в сочетании. Из них предпочтительными являются натрий и калий, а натрий является особенно предпочтительным. Количество соединения щелочного металла представлено в пересчете на металл, и когда два или более щелочных металлов используют в сочетании для соединения щелочного металла

(В), количество соединения щелочного металла представляет собой общее количество щелочных металлов.

Примеры соединения щелочного металла (В) включают соли щелочных металлов и гидроксиды щелочных металлов, которые предпочтительно растворимы в воде. В особенности, соли щелочных металлов являются предпочтительными из-за их диспергируемости.

Соединение щелочного металла (В), используемое в настоящем изобретении, предпочтительно не включает слоистых неорганических соединений и двойных солей, с точки зрения экономии и диспергируемости.

Соединение щелочного металла (В) может присутствовать, например, в виде соли щелочного металла, в ионизированной форме или в форме комплекса щелочного металла со смолой или другими лигандами.

Примеры солей щелочных металлов включают: неорганические соли, такие как карбонаты, гидрокарбонаты, фосфаты, бораты, сульфаты и хлориды щелочных металлов; C_2 - C_{11} монокарбоксилаты, такие как ацетаты, бутираты, пропионаты, энантаты и капраты щелочных металлов; C_2 - C_{11} дикарбоксилаты, такие как оксалаты, малонаты, сукцинаты, адипаты, субераты и себацинаты щелочных металлов; монокарбоксилаты, такие как лаураты, пальмитаты, стеараты, 12-гидроксистеараты, бегенаты и монтанаты щелочных металлов, содержащие от 12 атомов углерода и выше, и карбоксилаты, такие как получаемые путем связывания щелочных металлов с полимерными конечными карбоксильными группами полимера СЭВС. Их можно использовать по отдельности или в сочетании. Соединение щелочного металла (В) обычно имеет молекулярную массу от 20 до 10000, предпочтительно от 20 до 1000, особенно предпочтительно от 20 до 500.

Из них предпочтительными являются карбоксилаты щелочных металлов, и C_2 - C_{11} карбоксилаты щелочных металлов являются особенно предпочтительными. В частности, ацетаты щелочных металлов являются более предпочтительными.

Количество соединения щелочного металла (В), содержащегося в композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, определяют, например, путем нагрева и озоления композиции полимера СЭВС, обработки полученной золы кислотой, такой как соляная кислота, добавления очищенной воды в полученный раствор до заданного объема для приготовления жидкого образца и анализа жидкого образца с помощью атомно-абсорбционного спектрометра.

(С) Соединение железа

Формуемая из расплава композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению содержит СЭВС (А), соединение щелочного металла (В) и соединение железа (С), где соединение щелочного металла (В) и соединение железа (С) присутствуют в определенном массовом отношении. Благодаря этому, вязкость композиции полимера СЭВС уменьшается со временем в течение формования из расплава. Таким образом, композиция полимера СЭВС обладает превосходной способностью к долговременному формованию.

Количество соединения железа (С), содержащегося в композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, составляет от 0,01 до 20 частей на млн., в пересчете на металл, исходя из массы композиции полимера СЭВС. Количество соединения железа (С) предпочтительно составляет от 0,01 до 5 частей на млн., более предпочтительно от 0,05 до 1 части на млн., особенно предпочтительно от 0,08 до 0,5 частей на млн.

Если количество соединения железа (С) слишком мало, вязкость композиции полимера

СЭВС, как правило, несущественно уменьшается в течение формования из расплава. Если количество соединения железа (С) слишком велико, продукт, образованный из композиции полимера СЭВС, как правило, окрашен.

Количество соединения железа (С) определяют, например, путем тонкого измельчения композиции полимера СЭВС, озоления 0,5 г тонко измельченной композиции полимера СЭВС при 650°C в течение 1 часа в потоке кислорода в печи с нагревом инфракрасным излучением, растворения полученной золы в кислоте, разбавления полученного раствора до заданного объема очищенной водой для приготовления образца раствора и анализа образца раствора посредством метода стандартных добавок с помощью МС-ИСП (масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой 7500се, изготовитель Agilent Technologies, Inc.).

Соединение железа (С) может присутствовать в виде оксида железа, гидроксида железа, хлорида железа или соли железа, в ионизированной форме или в форме комплекса, координированного с полимером или другими лигандами в композиции полимера СЭВС. Примеры оксида железа включают оксид железа(III), оксид железа(II) и (III) и оксид железа(II). Примеры хлорида железа включают хлорид железа(II) и хлорид железа(III). Примеры гидроксида железа включают гидроксид железа(III) и гидроксид железа(II). Примеры соли железа включают неорганические соли, такие как фосфат железа и сульфат железа, и органические соли, такие как карбоксилаты железа (например, ацетат железа, бутират железа, стеарат железа и т.п.). Их можно использовать по отдельности или в сочетании.

С точки зрения диспергируемости в композиции полимера СЭВС, соединение железа (С) предпочтительно является растворимым в воде. С точки зрения диспергируемости и производительности, соединение железа (С) обычно имеет молекулярную массу от 100 до 10000, предпочтительно от 100 до 1000, особенно предпочтительно от 100 до 500.

В композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению массовое отношение соединения щелочного металла (В) к соединению железа (С), в пересчете на металл, обычно составляет от 10 до 100000, предпочтительно от 30 до 50000, особенно предпочтительно от 100 до 20000, еще более предпочтительно от 1000 до 10000. Если массовое отношение слишком высоко, вязкость композиции полимера СЭВС слишком снижается со временем. Если массовое отношение слишком мало, продукт, образованный из композиции полимера СЭВС, как правило, окрашен.

Другие термопластичные полимеры

Композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению может содержать термопластичный полимер, отличный от полимера СЭВС (А), в количестве, которое не ухудшает эффекты настоящего изобретения (например, обычно не более 30 масс. % предпочтительно не более 20 масс. %, особенно предпочтительно не более 10 масс. %, исходя из массы композиции полимера СЭВС).

В качестве другого термопластичного полимера можно использовать известный термопластичный полимер. Конкретные примеры термопластичного полимера включают полиамиды, полиолефины, сложные полиэфиры, полистиролы, поливинилхлориды, поликарбонаты, полиакрилаты, иономеры, сополимеры этилена и акриловой кислоты, сополимеры этилена и акрилата, сополимеры этилена и метакриловой кислоты, сополимеры этилена и метакрилата, поливинилиденхлориды, полимеры сложных виниловых эфиров, эластомеры сложных полиэфиров, полиуретановые эластомеры, хлорированные полиэтилены и хлорированные полипропилены, которые можно использовать по отдельности или в сочетании.

Другие добавки

Композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению может содержать добавки, которые обычно смешивают с полимером СЭВС, при условии, что эффекты настоящего изобретения не ухудшаются. Примеры добавок включают: неорганическую двойную соль, отличную от неорганических двойных солей щелочных металлов (например, гидроталькиты); пластификаторы (например, алифатический многоатомный спирт, такой как этиленгликоль, глицерин или гександиол); поглотитель кислорода [например, неорганический поглотитель кислорода, такой как алюминиевый порошок или фотокаталитический оксид титана); органический поглотитель кислорода, такой как соединение фенола с несколькими гидроксильными группами (например, аскорбиновая кислота, эфир аскорбиновой кислоты, соль металла и аскорбиновой кислоты, отличная от аскорбатов щелочных металлов, гидрохинон, галловая кислота, содержащая гидроксильные группы фенол-альдегидная смола или т.п.), комплексное соединение, полученное путем координационного связывания азотсодержащего соединения и отличного от железа переходного металла (например, биссалицилальдегидимин кобальта, тетраэтиленпентамин кобальта, комплекс кобальта и основания Шиффа, порфирины, макроциклический полиаминный комплекс, комплекс полиэтиленimina и кобальта или т.п.), соединение терпена, продукт реакции, полученный путем реакции аминокислоты и содержащего гидроксильные группы восстановителя, соединение трифенилметила или т.п., или полимерный поглотитель кислорода, такой как комплексное соединение, полученное путем координационного связывания азотсодержащего полимера и отличного от железа переходного металла (например, сочетание метилксилилендиаминнейлона и кобальта), смесь тройного водородсодержащего полимера и отличного от железа переходного металла (например, сочетание полипропилена и кобальта), смесь содержащего ненасыщенные углерод-углеродные связи полимера и отличного от железа переходного металла (например, сочетание полибутадиена и кобальта), разрушаемый фотоокислением полимер (например, поликетон), полимер антрахинона (например, поливинилантрахинон) или смесь, содержащая любую из этих смесей и фотоинициатор (бензофенон или т.п.), поглотитель пероксида (имеющийся в продаже антиоксидант и т.п.) или дезодорант (активированный уголь или т.п.); термостабилизатор; фотостабилизатор; поглотитель УФ излучения; краситель; антистатик; поверхностно-активное вещество (не служащее в качестве смазки); антибактериальное средство; препятствующее слипанию средство и наполнитель (например, неорганический наполнитель или т.п.). Эти соединения можно использовать по отдельности или в сочетании.

Способ получения композиции полимера СЭВС

Примеры способов, используемых для получения композиции полимера СЭВС в настоящем изобретении, включают способ сухого смешивания, способ смешивания в расплаве, способ смешивания в растворе, способ пропитки и другие известные способы. Эти способы можно использовать в сочетании. Обычный сополимер этилена и винилацетата, который используют в качестве предшественника полимера СЭВС, омыляют с использованием щелочного металла в качестве катализатора. Таким образом получают полимер СЭВС, содержащий ацетат щелочного металла или подобные побочные продукты в качестве соединения щелочного металла (В), и затем промывают. Таким образом требуемое количество соединения щелочного металла (В) внедряют в полимер СЭВС. Использование содержащего соединение щелочного металла полимера СЭВС в качестве ингредиента является предпочтительным для производительности.

Примером способа сухого смешивания является способ (i), в котором гранулы

полимера СЭВС (А), соединение щелочного металла (В) и соединение железа (С) смешивают в сухом состоянии с помощью вращающегося барабана или т.п.

Примеры способа смешивания в расплаве включают способ (ii), в котором гранулы полимера СЭВС (А), соединение щелочного металла (В) и соединение железа (С) смешивают в сухом состоянии и полученную сухую смесь смешивают в расплаве и формируют с получением гранул или другого продукта, и способ (iii), в котором соединение щелочного металла (В) и соединение железа (С) добавляют к полимеру СЭВС и смешивают в расплаве с полимером СЭВС в расплавленном состоянии и полученную смесь формируют с получением гранул или другого продукта.

Примеры способа смешивания в растворе включают способ (iv), в котором по меньшей мере одно соединение из соединения щелочного металла (В) и соединения железа (С) добавляют в раствор, приготовленный с использованием имеющихся в продаже гранул полимера СЭВС (А), и полученный раствор отверждают с получением гранул, которые, в свою очередь, отделяют от раствора и сушат, и способ (v), в котором по меньшей мере одно соединение из соединения щелочного металла (В) и соединения железа (С) добавляют в гомогенный раствор (водно-спиртовой раствор или т.п.) полимера СЭВС при получении полимера СЭВС (А), и полученный раствор отверждают с получением гранул, которые, в свою очередь, отделяют от раствора и сушат.

Примером способа пропитки является способ (vi), в котором по меньшей мере одно соединение из соединения щелочного металла (В) и соединения железа (С) внедряют в гранулы полимера СЭВС (А) путем приведения гранул полимера СЭВС в контакт с водным раствором, содержащим по меньшей мере одно соединение из соединения щелочного металла (В) и соединения железа (С), и затем полученные гранулы сушат.

В способе (vii) раствор полимера СЭВС в метаноле, содержащий неокисляемую кислоту (например, соляную кислоту или уксусную кислоту) в высокой концентрации, пропускают через шестеренчатый насос или т.п., при этом очень небольшое количество соединения железа выделяется из нержавеющей стали приводной части шестеренчатого насоса. Таким образом очень небольшое количество соединения железа (С) внедряют в полимер СЭВС (А). Затем из раствора полимера СЭВС в метаноле, подвергнутого вышеупомянутому способу обработки, формируют гранулы полимера СЭВС, содержащие полимер СЭВС (А) и соединение железа (С), и их смешивают в сухом состоянии с соединением щелочного металла (В) и/или смешивают в расплаве с соединением щелочного металла (В) и гранулируют. В другом примере способа соединения щелочного металла (В) внедряют в гранулы полимера СЭВС, содержащие полимер СЭВС (А) и соединение железа (С), методом пропитки и сушат, при этом получают гранулы.

В настоящем изобретении любой из вышеупомянутых способов можно использовать в сочетании. Из этих способов предпочтительным является способ смешивания в расплаве, и способы (ii) и (vii) являются особенно предпочтительными, поскольку каждый из этих способов обеспечивает более высокую производительность и дает композицию полимера, лучшим образом проявляющую эффекты настоящего изобретения.

Гранулы из композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, получаемые любым из вышеупомянутых способов, и гранулы из полимера СЭВС (А), используемые в любом из вышеупомянутых способов, могут иметь любую требуемую форму. Гранулы могут иметь, например, сферическую форму, овальную форму, цилиндрическую форму, кубическую форму, форму квадратной призмы или т.п., и обычно овальную форму или цилиндрическую форму. Овальные гранулы обычно имеют малый диаметр от 1 до 10 мм и большой диаметр от 1,5 до 30 мм, предпочтительно малый диаметр от 2 до 6 мм

и больший диаметр от 3 до 20 мм, более предпочтительно меньший диаметр от 2,5 до 5,5 мм и большой диаметр от 3,5 до 10 мм, а цилиндрические гранулы обычно имеют диаметр основания от 1 до 6 мм и длину от 1 до 6 мм, предпочтительно диаметр основания от 2 до 5 мм и длину от 2 до 5 мм для удобства обращения с ними при последующем использовании в качестве формовочного материала.

Как описано выше, в вышеупомянутых способах в качестве соединения железа (С) используют растворимое в воде соединение железа. Примеры растворимого в воде соединения железа включают: оксиды железа, такие как оксид железа(III), оксид железа(II) и (III) и оксид железа(II); хлориды железа, такие как хлорид железа(II) и хлорид железа(III); гидроксиды железа, такие как гидроксид железа(III) и гидроксид железа(II); неорганические соли железа, такие как фосфат железа и сульфат железа; и органические соли железа, такие как карбоксилаты железа (например, ацетат железа, бутират железа, стеарат железа и т.п.). Как описано выше, соединение железа (С) может присутствовать в форме соли, в ионизированной форме или в форме комплекса, координированного с полимером или другими лигандами в полимере СЭВС.

Подходящими в качестве водного раствора соединения железа в способе (vi) являются водный раствор любого из вышеупомянутых соединений железа (С) и водный раствор, который содержит ионы железа, выделенные из стального материала, погруженного в воду, содержащую химические агенты. В этом случае количество (в пересчете на металл) соединения железа (С), содержащегося в композиции полимера СЭВС, можно регулировать путем регулирования концентрации соединения железа (С) в водном растворе, в который погружают гранулы полимера СЭВС (А), температуры погружения, времени погружения и/или т.п. Время погружения обычно составляет от 0,5 до 48 часов, предпочтительно от 1 до 36 часов, а температура погружения обычно составляет от 10°C до 40°C, предпочтительно от 20°C до 35°C.

Гранулы композиции полимера СЭВС отделяют от водного раствора известным способом и сушат с помощью известного способа сушки. Различные способы сушки подходят для сушки и примеры способов сушки включают способ сушки в неподвижном слое и способ сушки в псевдооживленном слое, которые можно использовать по отдельности или в сочетании.

Композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению обычно имеет содержание воды от 0,01 до 0,5 масс. %, предпочтительно от 0,05 до 0,35 масс. %, особенно предпочтительно от 0,1 до 0,3 масс. %.

В настоящем изобретении содержание воды в композиции полимера СЭВС измеряют и вычисляют следующим образом.

Массу (W1) гранул композиции полимера СЭВС измеряют с помощью электронных весов, и гранулы композиции СЭВС сушат при 150°C в течение 5 часов в сушилке горячим воздухом и охлаждают в течение 30 минут в эксикаторе. Затем измеряют массу (W2) полученных гранул. Содержание воды в композиции полимера СЭВС вычисляют из следующего выражения:

$$\text{Содержание воды (масс. \%)} = ((W1 - W2) / W1) \times 100$$

Вышеуказанным образом получают композицию полимера СЭВС (в форме гранул).

Композиция полимера СЭВС имеет такое вискозиметрическое свойство, что вязкость композиции полимера СЭВС уменьшается со временем при нагреве.

Оценка вискозиметрического свойства основана на процентной доле уменьшения массы. Композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению обычно имеет процентную долю уменьшения массы от 0,7 до 1,1%, предпочтительно от 0,8 до 1,0%, особенно предпочтительно 0,9%. Если процентная доля уменьшения массы является

слишком низкой (уменьшение массы слишком небольшое), композиция полимера СЭВС менее подвержена разложению и вязкость композиции полимера СЭВС, как правило, повышается со временем в течение формования из расплава, что приводит к снижению способности к долговременному формованию. Если процентная доля уменьшения массы является слишком высокой (уменьшение массы слишком большое), композиция полимера СЭВС более склонна к разложению и вспениванию из-за образования газа при разложении. Это приводит к неблагоприятному влиянию на внешний вид формованного продукта.

Процентную долю уменьшения массы определяют путем измельчения композиции полимера СЭВС до квадрата с размером от 1 до 5 мм, нагрева 5 мг измельченной композиции полимера СЭВС при температуре 230°C при расходе газа 20 мл/мин в течение 1 часа в атмосфере азота с помощью термогравиметрического анализатора (PYRIS1 TGA, изготовитель Perkin Elmer, Inc.) и вычисления процентной доли уменьшения массы из следующего выражения, исходя из масс композиции полимера СЭВС, измеренных перед нагревом и после нагрева:

$$\text{Процентная доля уменьшения массы (\%)} = [(W_b - W_a) / W_b] \times 100$$

где W_b представляет собой массу композиции полимера СЭВС перед нагревом и W_a представляет собой массу композиции полимера СЭВС после нагрева.

Композицию полимера СЭВС можно получить в любой из различных форм, например, в форме гранул или в форме порошка, для использования в качестве формуемого из расплава материала для получения различных формованных продуктов. Композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению может представлять собой композицию полимера, полученную путем смешивания композиции полимера СЭВС с полимером, отличной от полимера СЭВС (А).

Примеры продуктов, формуемых из композиции полимера СЭВС для практических применений, включают однослойную пленку, сформированную с использованием композиции полимера СЭВС, и многослойную структуру, включающую слой, сформированный с использованием композиции полимера СЭВС.

Многослойная структура

Многослойная структура, образованная с использованием формуемой из расплава композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, содержит слой, образованный из композиции полимера СЭВС. Слой, содержащий композицию полимера СЭВС (здесь далее называемый просто «слой композиции полимера СЭВС»), можно ламинировать с каким-либо другим основным материалом, содержащим термопластичный полимер, отличный от композиции полимера СЭВС, в качестве основного компонента (полимер, используемый для основного материала здесь далее называют просто «основной полимер»). Таким образом слой композиции полимера СЭВС можно укрепить, защитить от влаги и других воздействий или придать ему дополнительную функцию.

Примеры основного полимера включают: (немодифицированные) полиолефины, включая полиэтилены, такие как линейные полиэтилены низкой плотности, полиэтилены низкой плотности, полиэтилены очень низкой плотности, полиэтилены средней плотности, полиэтилены высокой плотности, (блок- или статистические) сополимеры этилена и пропилена и сополимеры этилена и α -олефина (C_4 - C_{20} α -олефина), полипропилены, такие как полипропилены и сополимеры пропилена и α -олефина (C_4 - C_{20} α -олефина), полибутены, полипентены и полициклоолефины (полимеры, содержащие циклоолефиновую структуру в своей основной цепи и/или в боковой цепи); полиолефины в более широком смысле, включающие модифицированные олефиновые

полимеры, такие как модифицированные ненасыщенными карбоксильными группами полиолефины, полученные путем модификации прививкой любого из вышеупомянутых полиолефинов ненасыщенной карбоновой кислотой или сложным эфиром ненасыщенной карбоновой кислоты; иономеры, сополимеры этилена и винилацетата, сополимеры этилена и акриловой полимеры, сополимеры этилена и акрилата, сложные полиэфиры, полиамиды (включая полиамидные сополимеры), поливинилхлориды, поливинилиденхлориды, акриловые полимеры, полистиролы, полимеры сложных виниловых эфиров, эластомеры сложных полиэфиров, полиуретановые эластомеры, полистироловые эластомеры, галогенированные полиолефины, такие как хлорированные полиэтилены и хлорированные полипропилены, ароматические и алифатические поликетоны.

Из них предпочтительными являются полиамидные полимеры, полиолефины, сложные полиэфиры и полистиролы, которые являются гидрофобными полимерами, и более предпочтительными являются полиолефины, такие как полиэтилены, полипропилены, полициклоолефины и модифицированные ненасыщенными карбоксильными группами полиолефины, полученные путем модификации этих полиолефинов.

Когда слои a (a1, a2, ...) композиции полимера СЭВС, образованные из формуемой в расплаве композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, и слои b (b1, b2, ...) основного полимера ламинируют друг с другом с получением многослойной структуры, слоистая конфигурация многослойной структуры может представлять собой любое сочетание этих слоев, например, a/b, b/a/b, a/b/a, a1/a2/b, a/b1/b2, b2/b1/a/b1/b2, b2/b1/a/b1/b2 или т.п. Когда многослойная структура дополнительно содержит слой R повторно используемого продукта, образованный из смеси, полученной путем повторного расплавления обрезков и некачественной продукции, получаемых при производстве многослойной структуры, и содержащий композицию полимера СЭВС и термопластичный полимер, отличный от композиции полимера СЭВС, возможные сочетания слоев в слоистой конфигурации включают b/R/a, b/R/a/b, b/R/a/R/b, b/a/R/a/b, b/R/a/R/a/R/b и т.п. Общее количество слоев многослойной структуры обычно составляет от 2 до 15, предпочтительно от 3 до 10. В вышеописанной слоистой конфигурации, при необходимости, между слоями можно обеспечить слой клеящей смолы, содержащий клеящую смолу.

В качестве клеящей смолы подходят известные клеящие смолы. Клеящую смолу надлежащим образом выбирают согласно типу термопластичного полимера, используемого для слоев b основного полимера. Типичные примеры клеящей смолы включают содержащие карбоксильные группы модифицированные полиолефиновые полимеры, полученные путем химического связывания ненасыщенной карбоновой кислоты или ее ангидрида с полиолефином посредством реакции присоединения, реакции прививки и т.п. Примеры содержащих карбоксильные группы модифицированных полиолефиновых полимеров включают полиэтилены, модифицированные прививкой ангидрида малеиновой кислоты; полипропилены, модифицированные прививкой ангидрида малеиновой кислоты; сополимеры (блок- и статистические) этилена и пропилена, модифицированные прививкой ангидрида малеиновой кислоты; сополимеры этилена и этилакрилата, модифицированные прививкой ангидрида малеиновой кислоты; сополимеры этилена и винилацетата, модифицированные прививкой ангидрида малеиновой кислоты; полициклоолефины, модифицированные ангидридом малеиновой кислоты, и полиолефины, модифицированные прививкой ангидрида малеиновой кислоты, которые можно использовать по отдельности или в сочетании.

Когда между слоем композиции полимера СЭВС, образованным из формуемой в расплаве композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, и слоями основного полимера в многослойной структуре обеспечивают слои клеящей смолы, они присутствуют на противоположных сторонах слоя композиции полимера СЭВС, и поэтому для слоев клеящей смолы предпочтительно используют сильно гидрофобную клеящую смолу.

Основной полимер и клеящая смола могут содержать традиционно известные пластификатор, наполнитель, глину (монтмориллонит или т.п.), краситель, антиоксидант, антистатик, смазку, нуклеирующий агент, препятствующее слипанию вещество, воск и т.п. в количестве, которое не ухудшает эффекты настоящего изобретения (например, в количестве не более 30 масс. %, предпочтительно не более 10 масс. %). Их можно использовать по отдельности или в сочетании.

Известный способ ламинирования можно применять для ламинирования слоя композиции полимера СЭВС, образованного из формуемой в расплаве композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, со слоем основного полимера (возможно, со слоем клеящей смолы, обеспеченным между слоями). Примеры способа ламинирования включают: способ, в котором пленку или лист из композиции полимера СЭВС ламинируют с основным полимером путем экструзии из расплава; способ, в котором слой основного полимера ламинируют с композицией полимера СЭВС путем экструзии из расплава; способ, в котором композицию полимера СЭВС и основной полимер совместно экструдировать; способ, в котором осуществляют сухое ламинирование друг с другом пленки (слоя) композиции полимера СЭВС и пленки (слоя) основного полимера с использованием известного клеящего вещества, такого как титанорганическое соединение, соединение изоцианата, соединение сложного полиэфира или соединение полиуретана, и способ, в котором раствор композиции полимера СЭВС наносят на слой основного полимера и удаляют растворитель из нанесенного раствора. Из этих способов способ совместной экструзии является предпочтительным с учетом затрат и экологических соображений.

Описанную выше многослойную структуру можно при необходимости дополнительно подвергнуть способу (теплового) растяжения. Способ растяжения может быть способом одноосного растяжения или способом двухосного растяжения. Способ двухосного растяжения может представлять собой способ одновременного растяжения или способ последовательного растяжения. Примеры способов растяжения включают способ растяжения на валках, способ растяжения на раме, способ растяжения на трубе, способ растяжения раздувом и способ формования прессованием в вакууме, каждый последующий из которых имеет более высокую степень растяжения. Температура растяжения предпочтительно близка к температуре плавления многослойной структуры и ее обычно выбирают в диапазоне от примерно 40°C до примерно 170°C, предпочтительно от примерно 60°C до примерно 160°C. Если температура растяжения слишком низкая, это приводит к недостаточной растяжимости. Если температура растяжения слишком высокая, трудно обеспечить стабильное растяжение.

Получающуюся многослойную структуру можно дополнительно подвергнуть процессу отверждения при нагревании для обеспечения размерной стабильности после растяжения. Процесс отверждения при нагревании можно выполнять известным образом. Например, растянутую многослойную структуру обычно подвергают термической обработке при температуре от 80°C до 180°C, предпочтительно от 100°C до 165°C, в течение от примерно 2 до примерно 600 секунд, при этом поддерживая ее натянутой. Когда растянутую многослойную пленку, полученную путем использования

формуемой в расплаве композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, используют в качестве усадочной упаковочной пленки, например, растянутую пленку можно отвердить на холоде, чтобы придать ей свойство термоусадки, путем подачи холодного воздуха на растянутую пленку, без выполнения указанного выше процесса отверждения при нагревании.

В некоторых случаях из многослойной структуры, образованной путем использования формуемой в расплаве композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, можно получить многослойный контейнер в форме чашки или в форме поддона. Для получения многослойного контейнера обычно применяют способ вытяжки. Конкретные примеры способа вытяжки включают способ вакуумного формования, способ пневматического формования, способ формования прессованием в вакууме и способ формования прессованием в вакууме с помощью поршня. Когда многослойный контейнер (ламинированную структуру) в форме трубки или в форме бутылки получают из многослойной заготовки (полая трубчатая предварительная заготовка для раздува), применяют способ формования с раздувом. Конкретные примеры способа формования раздувом включают способ экструзионного формования раздувом (тип двойной головки, тип смещения формы, тип смещения заготовки, тип вращения, тип накопителя, тип горизонтальной заготовки и т.п.), способ формования с раздувом холодной заготовки, способ инъекционного формования с раздувом и способ формования с раздувом с двухосным растяжением (способ формования с раздувом с двухосным растяжением холодной заготовки экструзионного типа, способ формования с раздувом с двухосным растяжением холодной заготовки инъекционного типа, способ формования с раздувом с двухосным растяжением холодной заготовки инъекционного поточного типа и т.п.). При необходимости, многослойную структуру можно подвергнуть процессу нагрева, процессу охлаждения, процессу прокатки, процессу печати, процессу сухого ламинирования, процессу нанесения покрытия из раствора или из расплава, процессу формирования пакета, процессу глубокой вытяжки, процессу формирования коробки, процессу формирования трубки, процессу расщепления и т.п.

Толщина многослойной структуры (или растянутой многослойной структуры) и толщины слоя композиции полимера СЭВС, слоя основного полимера и слоя клеящей смолы многослойной структуры изменяются в зависимости от слоистой конфигурации, типа основного полимера, типа клеящей смолы и конечного применения, формы упаковки и требуемых физических свойств и т.п. многослойной структуры. Толщина многослойной структуры (или растянутой многослойной структуры) обычно составляет от 10 до 5000 мкм, предпочтительно от 30 до 3000 мкм, особенно предпочтительно от 50 до 2000 мкм. Толщина слоя композиции полимера СЭВС обычно составляет от 1 до 500 мкм, предпочтительно от 3 до 300 мкм, особенно предпочтительно от 5 до 200 мкм. Толщина слоя основного полимера обычно составляет от 5 до 3000 мкм, предпочтительно от 10 до 2000 мкм, особенно предпочтительно от 20 до 1000 мкм. Толщина слоя клеящей смолы обычно составляет от 0,5 до 250 мкм, предпочтительно от 1 до 150 мкм, особенно предпочтительно от 3 до 100 мкм.

Отношение толщины слоя композиции полимера СЭВС к толщине слоя основного полимера многослойной структуры (слой композиции полимера СЭВС/слой основного полимера) (если каждый из этих слоев содержит множество слоев, отношение наиболее толстого слоя композиции полимера СЭВС к наиболее толстому из слоев основного полимера) обычно составляет от 1/99 до 50/50, предпочтительно от 5/95 до 45/55, особенно предпочтительно от 10/90 до 40/60. Отношение толщины слоя композиции полимера СЭВС к толщине слоя клеящей смолы многослойной структуры (слой

композиции полимера СЭВС/слой клеящей смолы) (если каждый из этих слоев содержит множество слоев, отношение наиболее толстого из слоев композиции полимера СЭВС к наиболее толстому из слоев клеящей смолы) обычно составляет от 10/90 до 99/1, предпочтительно от 20/80 до 95/5, особенно предпочтительно от 50/50 до 90/10.

5 Мешки, чашки, поддоны, трубки, бутылки и другие контейнеры и колпачки, полученные из пленки, листа или растянутой пленки, образованных вышеописанным образом, подходят в качестве упаковочных контейнеров для пищевых продуктов общего назначения, приправ, таких как майонез и соус, ферментированных пищевых продуктов, таких как мисо, жира и масла, такого как масло для салатов, напитков, косметики и фармацевтических продуктов.

10 В частности, слой композиции полимера СЭВС, образованный из формуемой из расплава композиции полимера СЭВС по настоящему изобретению, обладает удовлетворительной способностью к поглощению УФ-излучения и поэтому особенно подходит в качестве пищевого упаковочного материала, в частности, для упаковки сырого мяса, ветчины, колбас и других мясных продуктов, которые могут изменять цвет из-за ультрафиолетового излучения.

Примеры

Воплощения настоящего изобретения далее описаны более конкретно с помощью примеров. Однако, следует понимать, что настоящее изобретение не ограничено

20 данными примерами в области защиты настоящего изобретения.

В следующих примерах «части» означает «масс, части», если не указано другое.

Пример 1

Сополимер этилена и винилового спирта, имеющий содержание структурных звеньев этилена 44 мольн. %, степень омыления 99,6 мольн. % и ПТР 12 г/10 мин (измеренный при 210°C и нагрузке 2160 г), использовали в качестве полимера СЭВС (А). Водный

25 раствор уксусной кислоты добавляли в раствор полимера СЭВС в метаноле (имеющий концентрацию полимера 36 масс. %) при количестве уксусной кислоты 1,5 части на 100 частей полимера СЭВС. Метаноловый раствор подавали посредством шестереночного насоса и экструдировали с получением нитей в воде из круглой экструзионной головки. Затем нити разрезали на цилиндрические гранулы.

30 Полученные таким образом гранулы удерживали в контакте с водным раствором уксусной кислоты (имеющим концентрацию уксусной кислоты 2200 частей на млн.) при модуле ванны 2,5 при 35°C в течение 3 часов. Затем полученные гранулы сушили при 100°C в течение 36 часов в потоке азота. Таким образом получали гранулы полимера

35 СЭВС, имеющие содержание структурных звеньев этилена 44 мольн. %, степень омыления 99,6 мольн. % и ПТР 12 г/10 мин (измеренный при 210°C и нагрузке 2160 г).

Затем 10 г полученных таким образом гранул полимера СЭВС нагревали при 700°C в течение 3 часов в электрической печи. Небольшое количество очищенной воды и 2 мл соляной кислоты добавляли к полученному образцу, и образец растворялся в

40 растворе соляной кислоты. Полученный образец помещали в мерную колбу и разбавляли очищенной водой. Полученный образец раствора анализировали с помощью атомно-абсорбционного спектрометра (Z-2300, изготовитель HITACHI Corporation), посредством чего измеряли количество соединения щелочного металла (В), в пересчете на металл, на единицу массы композиции полимера СЭВС. Количество соединения щелочного

45 металла (В), содержащегося в гранулах полимера СЭВС, составляло 0,4 части на млн., в пересчете на металл.

Далее, 0,5 г гранул полимера СЭВС, полученных вышеописанным образом, нагревали при 650°C в течение 1 часа в потоке кислорода в печи с нагревом инфракрасным

излучением и таким образом озоляли. Полученную золу растворяли в кислоте, и полученный раствор разбавляли до заданного объема очищенной водой, посредством чего получали образец раствора. Образец раствора анализировали посредством метода стандартных добавок с помощью МС-ИСП (масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой 7500ce, изготовитель Agilent Technologies, Inc.). Таким образом измеряли количество соединения железа (С) (в пересчете на металл) на единицу массы гранул полимера СЭВС. Результат измерения показан ниже в таблице 1.

Затем 100 частей гранул полимера СЭВС, полученных вышеописанным образом, и 0,18 части ацетата натрия (от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) в качестве соединения щелочного металла (В) смешивали в расплаве при 210°C в течение 5 минут с помощью пластографа (изготовитель Brabender Corporation). Полученную смесь охлаждали и затем тонко измельчали, посредством чего получали композицию полимера СЭВС.

Композицию полимера СЭВС оценивали по вискозиметрическому свойству как описано ниже. Результаты показаны ниже в таблице 1.

Оценка вискозиметрического свойства Процентную долю уменьшения массы определяли путем нагрева 5 мг тонко измельченной композиции полимера СЭВС при температуре 230°C и расходе газа 20 мл/мин в течение 1 часа в атмосфере азота с помощью термогравиметрического анализатора (PYRIS1 TGA, изготовитель Perkin Elmer, Inc.) и вычисления процентной доли уменьшения массы из следующего выражения, исходя из масс композиции полимера СЭВС, измеренных перед нагревом и после нагрева:

$$\text{Процентная доля уменьшения массы (\%)} = [(W_b - W_a) / W_b] \times 100$$

где W_b представляет собой массу композиции полимера СЭВС перед нагревом, а W_a представляет собой массу композиции полимера СЭВС после нагрева.

Процентную долю уменьшения массы округляли до первого знака после запятой. Композицию полимера СЭВС оценивали по вискозиметрическому свойству на основе следующих критериев оценки:

A: 0,9% (особенно превосходное вискозиметрическое свойство)

B: 0,8% или 1,0% (превосходное вискозиметрическое свойство)

C: 0,7% или 1,1% (отличное вискозиметрическое свойство)

D: 0,6% (плохое вискозиметрическое свойство)

E: менее 0,5% или не менее 1,2% (очень плохое вискозиметрическое свойство)

Пример 2

Композицию полимера СЭВС получали путем смешивания в расплаве 100 частей гранул полимера СЭВС, таких же как использовали в примере 1, 0,18 части ацетата натрия (от Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) в качестве соединения щелочного металла (В) и 0,0034 части фосфата н-гидрата железа(III) (от Wako Pure Chemical Industries, Ltd. и имеющего усушку 20,9 масс. % при сушке при 230°C) при 210°C в течение 5 минут с помощью пластографа (поставляемого Brabender Corporation), охлаждения полученной смеси и тонкого измельчения смеси. Полученную таким образом композицию полимера СЭВС оценивали таким же образом. Результаты показаны ниже в таблице 1.

Сравнительный пример 1 Композицию полимера СЭВС получали по существу таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что не добавляли ацетат натрия. Полученную таким образом композицию полимера СЭВС оценивали таким же образом. Результаты показаны ниже в таблице 1.

Сравнительный пример 2 Композицию полимера СЭВС получали по существу таким же образом, как в примере 2, за исключением того, что не добавляли ацетат натрия. Полученную таким образом композицию полимера СЭВС оценивали таким же образом.

Результаты показаны ниже в таблице 1.

Сравнительный пример 3 Композицию полимера СЭВС получали по существу таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что в качестве полимера СЭВС (А) использовали сополимер этилена и винилового спирта, имеющий содержание структурных звеньев этилена 29 мольн. %, степень омыления 99,6 мольн. % и ПТР 3,9 г/10 мин (измеренный при 210°C и нагрузке 2160 г) (содержащий соединение железа (С) в количестве 0 частей на млн., в пересчете на металл). Полученную таким образом композицию полимера СЭВС оценивали таким же образом. Результаты показаны ниже в таблице 1.

Таблица 1

	Пример 1	Пример 2	Сравнит. пример 1	Сравнит. пример 2	Сравнит. пример 3
Количество (частей на млн.) соединения щелочного металла (В), в пересчете на металл	500	500	0,4	0,4	500
Количество (частей на млн.) соединения железа (С), в пересчете на металл	0,1	10	0,1	10	--
Количество соединения щелочного металла (В)/количество соединения железа (С), в пересчете на металл	5000	50	4	0,04	--
Оценка вискозиметрического свойства					
Процентная доля уменьшения массы (%)	0,9	0,8	0,1	0,1	1,3
Оценка	А	В	Е	Е	Е

В сравнительных примерах 1 и 2, в которых соединение щелочного металла (В) и соединение железа (С) не присутствовали в определенном массовом отношении, каждая композиция полимера СЭВС имела более низкую процентную долю уменьшения массы, по существу без разложения. Поэтому, когда композиции полимера СЭВС подвергали долговременному формованию, вязкости композиций полимер СЭВС возрастали со временем, предположительно ухудшая способность к долговременному формованию.

В сравнительном примере 3, в котором присутствовало соединение щелочного металла (В), но не присутствовало соединение (С) железа, процентная доля уменьшения массы была высокой. Это означает, что композиция полимера СЭВС подвергалась избыточному термическому разложению.

Напротив, в примерах 1 и 2, в которых соединение щелочного металла (В) и соединение железа (С) присутствовали в определенном массовом отношении, вискозиметрическое свойство неожиданно улучшалось.

В примерах 1 и 2 вискозиметрическое свойство улучшалось по мере того, как количество соединения железа (С) уменьшалось. Когда композицию полимера СЭВС подвергали долговременному формованию, вязкости композиций полимера уменьшались со временем. Это означает, что композиции полимера СЭВС обладают превосходной способностью к долговременному формованию. Эти результаты не соответствуют результатам сравнительных примеров 1 и 2. Превосходной способности к долговременному формованию достигают только путем включения соединения щелочного металла (В) и соединения железа (С) в определенном массовом отношении в композицию полимера СЭВС.

Условия оценки вискозиметрического свойства являются намного менее строгими

по сравнению с условиями действительных областей применений композиции полимера. Эта оценка указывает, что примеры покажут еще лучшие характеристики на практике. То есть, когда композицию полимера действительно используют в экструдере, полимер неизбежно застаивается в переходном устройстве, питающем устройстве, головке и
5 других механических частях конструкции экструдера. Застоявшийся полимер может подвергаться условиям, которые являются намного более жесткими по сравнению с вышеуказанными условиями оценки. Поэтому считают, что различия в вискозиметрическом свойстве между примерами и сравнительными примерами, обнаруженные при оценке, значительно усиливаются на практике.

10 Хотя конкретные формы воплощений настоящего изобретения были показаны в вышеописанных примерах, примеры являются лишь иллюстрацией изобретения, а не ограничивают изобретение. Предполагают, что в области защиты изобретения можно выполнить различные модификации, очевидные специалистам.

Формуемая из расплава композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению
15 обладает превосходной способностью к долговременному формованию, поскольку ее вязкость уменьшается со временем в течение формования из расплава. Поэтому формуемая из расплава композиция полимера СЭВС по настоящему изобретению подходит в качестве материала для контейнеров для упаковки пищевых продуктов общего назначения, приправ, таких как майонез и соус, ферментированных пищевых
20 продуктов, таких как мисо, жира и масла, такого как масло для салатов, напитков, косметики и фармацевтических продуктов.

(57) Формула изобретения

1. Формуемая из расплава композиция сополимера этилена и винилового спирта,
25 содержащая:

(А) сополимер этилена и винилового спирта,

(В) соединение щелочного металла и

(С) соединение железа,

30 в которой соединение (В) щелочного металла присутствует в количестве от 1 до 1000 частей на млн, в пересчете на металл, исходя из массы композиции сополимера этилена и винилового спирта;

в которой соединение (С) железа присутствует в количестве от 0,01 до 20 частей на млн, в пересчете на металл, исходя из массы композиции сополимера этилена и винилового спирта; и

35 в которой массовое отношение соединения (В) щелочного металла к соединению (С) железа, в пересчете на металл, составляет от 10 до 100000.

2. Гранула для получения формуемого из расплава упаковочного материала, содержащая формуемую из расплава композицию сополимера этилена и винилового спирта по п. 1.

40 3. Многослойная структура для применения в качестве упаковочного материала, содержащая слой, который содержит формуемую из расплава композицию сополимера этилена и винилового спирта по п. 1.