



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104114585 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 22

---

(21) 申请号 201380009920. 3 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2013. 02. 22 C08F 2/22 (2006. 01)  
(30) 优先权数据 B65D 75/36 (2006. 01)  
2012-037041 2012. 02. 23 JP B65D 83/04 (2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 C08F 214/08 (2006. 01)  
2014. 08. 18  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2013/054585 2013. 02. 22  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02013/125699 JA 2013. 08. 29  
(71) 申请人 旭化成化学株式会社  
地址 日本东京都  
(72) 发明人 龟山巧一 田中阳子 古河光幸  
八木洋介 川崎荣一  
(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
代理人 丁香兰 李洋

权利要求书1页 说明书15页

---

(54) 发明名称

偏二氯乙烯系共聚物乳液和泡罩包装用膜

(57) 摘要

本发明提供一种耐冲击性、热稳定性优异、且兼具阻隔性的泡罩包装用膜；及适于其制造的包含偏二氯乙烯系共聚物的乳液。上述泡罩包装用膜的涂层以及上述乳液包含重均分子量 Mw 为 12 万~ 30 万的偏二氯乙烯系共聚物，所述偏二氯乙烯系共聚物是将偏二氯乙烯 70 质量份~ 95 质量份和能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体 30 质量份~ 5 质量份（偏二氯乙烯和该其它单体的合计为 100 质量份）乳液聚合而得到的。

1. 一种乳液,其特征在于,其包含偏二氯乙烯系共聚物,所述偏二氯乙烯系共聚物是将偏二氯乙烯 70 质量份~ 95 质量份和能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体 30 质量份~ 5 质量份乳液聚合而得到的,其中,偏二氯乙烯和该其它单体的合计为 100 质量份,该共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~ 30 万。

2. 如权利要求 1 所述的乳液,其中,所述共聚物为粒状,其平均粒径为 140nm~ 190nm。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的乳液,其中,所述乳液的表面张力为 45mN/m~ 55mN/m。

4. 如权利要求 1~ 3 的任一项所述的乳液,其中,所述共聚物是将偏二氯乙烯 89 质量份~ 92 质量份和能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体 11 质量份~ 8 质量份乳液聚合而得到的偏二氯乙烯系共聚物。

5. 如权利要求 1~ 4 的任一项所述的乳液,其中,所述共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~ 19 万。

6. 一种泡罩包装用膜,其具有基材和涂层,其中,

该涂层包含偏二氯乙烯系共聚物,所述偏二氯乙烯系共聚物由衍生自偏二氯乙烯的结构单元 70 质量份~ 95 质量份和衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元 30 质量份~ 5 质量份构成,其中,衍生自偏二氯乙烯的结构单元和衍生自该其它单体的结构单元的合计为 100 质量份,

所述偏二氯乙烯系共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~ 30 万。

7. 如权利要求 6 所述的泡罩包装用膜,其中,所述共聚物是由衍生自偏二氯乙烯的结构单元 89 质量份~ 92 质量份和衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元 11 质量份~ 8 质量份构成的偏二氯乙烯系共聚物。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的泡罩包装用膜,其中,所述共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~ 19 万。

9. 如权利要求 6~ 8 的任一项所述的泡罩包装用膜,其中,该泡罩包装用膜的拉伸冲击强度为 200kJ/m<sup>2</sup> 以上。

10. 如权利要求 6~ 9 的任一项所述的泡罩包装用膜,其中,所述涂层相对于所述共聚物 100 质量份包含蜡 0.01 质量份~ 1 质量份。

11. 如权利要求 6~ 9 的任一项所述的泡罩包装用膜,其中,所述涂层由两个以上的层构成,该两个以上的层中的 1 层以上为不含蜡的层。

12. 如权利要求 11 所述的泡罩包装用膜,其中,所述两个以上的层的最表面层包含蜡 0.01 质量份~ 1 质量份。

## 偏二氯乙烯系共聚物乳液和泡罩包装用膜

### 技术领域

[0001] 本发明涉及泡罩包装用膜和适合于该泡罩包装用膜的偏二氯乙烯系共聚物乳液。

### 背景技术

[0002] 包覆了偏二氯乙烯系共聚物乳液的塑料膜具有阻隔性优异的特征,主要作为食品包装材料用或药品包装材料用而用于阻隔氧和水蒸气,以免所包装的食品、药品受潮或氧化,从而对它们进行长时间保存。在各种膜中,存在对氧或水蒸气中的任一者的阻隔性优异的膜,但是除了使用偏二氯乙烯系共聚物的膜外,很少有能够以高水平阻隔氧和水蒸气两者的膜。因此,一般而言,广泛使用了涂布有偏二氯乙烯系共聚物乳液的包装材料。

[0003] 特别是在以药品包装为代表的泡罩包装用途中,通用地使用了偏二氯乙烯系共聚物乳液(例如参照专利文献1~3)。

[0004] 近年来,对于泡罩包装用膜所要求的阻隔性的水平高,与之相伴,对于偏二氯乙烯系共聚物乳液的阻隔性的要求性能也正在变高。一般而言,包覆膜的阻隔性由偏二氯乙烯系共聚物乳液的涂膜厚度决定,涂膜厚度越大则能够发挥越高的阻隔性。但是,在为了增大偏二氯乙烯系共聚物乳液的涂膜厚度而一次性大量包覆的情况下,会产生在其干燥过程中涂膜发生裂纹和褶皱的问题。若发生这样的涂膜外观不良,则不仅作为商品的外观受损,还无法发挥出所期待的阻隔性。

[0005] 因此,为了改善偏二氯乙烯系共聚物涂膜的单位厚度的阻隔性,还可以对衍生自偏二氯乙烯和构成共聚物的其它单体的结构单元的种类及其比例、即共聚物组成进行变更来使用。但是,在变更共聚物组成的情况下,容易发生因光、热导致的耐变色性差的问题,容易发生作为商品的外观变差的不良情况。

[0006] 另外,对泡罩包装用膜所要求的性能之一为耐冲击性。泡罩包装用膜必须对于从外部受到的冲击力发挥出柔软性(耐冲击性),从而保持涂膜的结构,保持阻隔性。对于涂布有偏二氯乙烯系共聚物乳液的膜而言,需要在涂布后立即发挥耐冲击性,并需要长期维持耐冲击性。例如,在涂布初期的耐冲击性不足的情况下,对于膜的切缝时或成型修整时所施加的冲击力可能产生裂纹和缺陷,所以会因此发生阻隔性受损的不良情况。另外,在长期保存膜的情况下,作为偏二氯乙烯系共聚物的特征的结晶化进行,涂膜容易变脆,耐冲击性不足,可能发生生成裂纹和缺陷、阻隔性受损的不良情况。

[0007] 一般而言,为了提高阻隔性,会通过调整偏二氯乙烯系共聚物中的衍生自偏二氯乙烯的结构单元的比例进行调整来调整阻隔性,但是在仅仅通过调整比例而提高阻隔性的情况下,偏二氯乙烯共聚物的结晶度升高,因此所涂布的涂膜变脆,具有耐冲击性欠缺的倾向,所以若将该涂膜作为泡罩包装用膜使用则容易生成裂纹和缺陷,无法发挥出所期待的阻隔性。另外,在偏二氯乙烯系共聚物乳液中添加蜡组合物的情况下,涂布后涂膜也迅速变脆,具有耐冲击性大幅降低的倾向,因而若将其直接作为泡罩包装用膜使用,则膜会生成缺陷,因而无法发挥出所期待的阻隔性。

[0008] 现有技术文献

- [0009] 专利文献  
[0010] 专利文献 1 :日本特开 2005-60580 号公报  
[0011] 专利文献 2 :日本特表 2001-526315 号公报  
[0012] 专利文献 3 :日本特开昭 63-291668 号公报

## 发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 本发明的目的在于提供一种耐冲击性、热稳定性优异且兼具阻隔性的泡罩包装用膜 ;及适于其制造的包含偏二氯乙烯系共聚物的乳液。

[0015] 用于解决课题的方案

[0016] 为了解决上述课题,本发明人进行了深入研究,结果发现 :将构成乳液的共聚物中的衍生自偏二氯乙烯的结构单元的比例、该共聚物的分子量调整至最佳范围后,关于该偏二氯乙烯系共聚物乳液,涂布有该乳液的泡罩包装用膜在涂布后立即能以高水平长期保持耐冲击性,因而切缝时和成型时不产生裂纹,且热稳定性、阻隔性也优异,由此完成了本发明。即,本发明如下所述。

[0017] (1) 一种乳液,其特征在于,其包含偏二氯乙烯系共聚物,所述偏二氯乙烯系共聚物是将偏二氯乙烯 70 质量份~ 95 质量份和能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体 30 质量份~ 5 质量份(偏二氯乙烯和该其它单体的合计为 100 质量份)乳液聚合而得到的,该共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~ 30 万。

[0018] (2) 如(1)所述的乳液,其中,上述共聚物为粒状,其平均粒径为 140nm ~ 190nm。

[0019] (3) 如(1)或(2)所述的乳液,其中,上述乳液的表面张力为 45mN/m ~ 55mN/m。

[0020] (4) 如(1)~(3)的任一项所述的乳液,其中,上述共聚物是将偏二氯乙烯 89 质量份~ 92 质量份和能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体 11 质量份~ 8 质量份乳液聚合而得到的偏二氯乙烯系共聚物。

[0021] (5) 如(1)~(4)的任一项所述的乳液,其中,该共聚物的重均分子量为 12 万~ 19 万。

[0022] (6) 一种泡罩包装用膜,其具有基材和涂层,其中,

[0023] 该涂层包含偏二氯乙烯系共聚物,所述偏二氯乙烯系共聚物由衍生自偏二氯乙烯的结构单元 70 质量份~ 95 质量份和衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元 30 质量份~ 5 质量份(衍生自偏二氯乙烯的结构单元和衍生自该其它单体的结构单元的合计为 100 质量份)构成,所述偏二氯乙烯系共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~ 30 万。

[0024] (7) 如(6)所述的泡罩包装用膜,其中,上述共聚物是由衍生自偏二氯乙烯的结构单元 89 质量份~ 92 质量份和衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元 11 质量份~ 8 质量份构成的偏二氯乙烯系共聚物。

[0025] (8) 如(6)或(7)所述的泡罩包装用膜,其中,上述共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~ 19 万。

[0026] (9) 如(6)~(8)的任一项所述的泡罩包装用膜,其中,该泡罩包装用膜的拉伸冲击强度为 200kJ/m<sup>2</sup> 以上。

[0027] (10) 如 (6) ~ (9) 的任一项所述的泡罩包装用膜, 其中, 上述涂层相对于上述共聚物 100 质量份包含蜡 0.01 质量份 ~ 1 质量份。

[0028] (11) 如 (6) ~ (9) 的任一项所述的泡罩包装用膜, 其中, 上述涂层由两个以上的层构成, 该两个以上的层中的 1 层以上为不含蜡的层。

[0029] (12) 如 (11) 所述的泡罩包装用膜, 其中, 上述两个以上的层的最表面层包含蜡 0.01 质量份 ~ 1 质量份。

[0030] 发明的效果

[0031] 根据本发明, 能够提供一种泡罩包装用的膜和适合于该泡罩包装用的膜的包含偏二氯乙烯系共聚物的乳液, 该膜在涂布后立即能长期发挥高耐冲击性, 在使用后立即能长期发挥高阻隔性, 并且热稳定性优异。

### 具体实施方式

[0032] < 偏二氯乙烯系共聚物乳液 >

[0033] 本发明的乳液包含重均分子量 Mw 为 12 万 ~ 30 万的偏二氯乙烯系共聚物, 所述偏二氯乙烯系共聚物是将偏二氯乙烯 70 质量份 ~ 95 质量份和能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体 30 质量份 ~ 5 质量份 ( 偏二氯乙烯和该其它单体的合计为 100 质量份 ) 乳液聚合而得到的。

[0034] 在本发明中使用的偏二氯乙烯系共聚物中, 具有衍生自偏二氯乙烯的结构单元和衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元, 该共聚物中的衍生自偏二氯乙烯的结构单元的含量为 70 质量份 ~ 95 质量份 ( 衍生自偏二氯乙烯的结构单元和衍生自其它单体的结构单元的合计为 100 质量份 )。衍生自偏二氯乙烯的结构单元的含量优选为 88 质量份 ~ 93 质量份、进一步优选为 89 质量份 ~ 92 质量份的范围内。衍生自偏二氯乙烯的结构单元的比例为 95 质量份以下的情况下, 为了表现出阻隔性而得到充分的成膜状态。衍生自偏二氯乙烯的结构单元的比例为 70 质量份以上的情况下, 表现出良好的阻隔性。

[0035] 能够与偏二氯乙烯共聚的其它单体只要能够与偏二氯乙烯共聚则可使用任何单体, 作为其优选的具体例, 可以选择例如氯乙烯; 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 -2- 乙基己酯、丙烯酸 -2- 羟乙酯等丙烯酸酯; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等甲基丙烯酸酯; 丙烯腈、甲基丙烯腈; 以及丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸等不饱和羧酸; 等中的一种或两种以上来使用。更优选为丙烯酸或 / 及其酯类。

[0036] 在构成本发明的乳液的偏二氯乙烯系共聚物中, 衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元的含量为 30 质量份 ~ 5 质量份 ( 衍生自偏二氯乙烯的结构单元和衍生自其它单体的结构单元的合计为 100 质量份 )、优选为 12 质量份 ~ 7 质量份、进一步优选为 11 质量份 ~ 8 质量份。能够与偏二氯乙烯共聚的其它单体的比例为 30 质量份以下的情况下, 能够使包覆乳液时形成的涂膜的阻隔性与基于其它单体的特性处于平衡; 能够与偏二氯乙烯共聚的其它单体的比例为 5 质量份以上的情况下, 涂膜的结晶度降低, 因此能够赋予涂膜柔软性。

[0037] 本发明中, 例如通过对将乳液乳液聚合时的单体添加速度进行调整并进行连续添加的聚合方法, 可以得到将构成乳液的共聚物中的衍生自偏二氯乙烯的结构单元的比例及

该共聚物的分子量调整至特定范围的偏二氯乙烯系共聚物乳液。

[0038] 本发明的偏二氯乙烯系共聚物的乳液聚合在温度 30℃~70℃的条件下进行。聚合温度优选为 40℃~60℃的范围内。聚合温度为 70℃以下的情况下,聚合中的原料的分解被抑制,因此热稳定性良好。聚合温度为 30℃以上的情况下,可提高聚合速度,聚合的效率变好。作为聚合时的介质,可以使用例如水或甲醇,但优选仅使用水。

[0039] 对于本发明的偏二氯乙烯系共聚物的乳液聚合中使用的偏二氯乙烯和能够与偏二氯乙烯共聚的其它单体,例如可以在聚合前预先混合特定量,调整添加速度而连续地投入。关于连续投入的单体的添加速度,例如在使聚合温度为 50℃的情况下,优选 17 小时~30 小时、优选为 19 小时~30 小时、进一步优选为 21 小时~30 小时添加所添加的单体的总重量中的 70%以上的程度。优选根据聚合温度将连续添加的时间最佳化。不进行连续投入的单体优选在聚合初期分批投入、之后连续投入剩余量的方法。在本发明的条件下进行单体的连续投入的情况下,可以调整共聚物的聚合度,在乳液物性中尤其能够将共聚物的重均分子量调整至最佳范围,能够高效地进行聚合。

[0040] 作为本发明的偏二氯乙烯系共聚物乳液的乳液聚合中能够使用表面活性剂,可以举出例如烷基硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基磺化琥珀酸盐、烷基二苯基醚二磺酸盐、烷基磺酸盐等阴离子型表面活性剂;作为聚合引发剂,可以举出例如过硫酸钠、过硫酸钾等过硫酸盐;过氧化氢、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯等过氧化物等;作为聚合活性剂,可以举出例如亚硫酸氢钠之类的加速引发剂的自由基分解的聚合活性剂,对这些聚合添加剂的种类没有特别限定,例如可以使用本技术领域一直优选使用的聚合添加剂。这些物质残存于由乳液生成的涂膜中,可成为使阻隔性劣化的主要原因,因此其用量优选尽可能为少量。

[0041] 关于构成本发明的乳液的偏二氯乙烯系共聚物的聚合度,例如可以通过一边对供聚合的单体的一部分进行速度调整一边连续添加而进行聚合来调整至最佳范围内,其聚合度的标准通过由凝胶渗透色谱法测定的聚苯乙烯换算的重均分子量  $M_w$  和数均分子量  $M_n$  来判断。构成本发明的乳液的偏二氯乙烯系共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~30 万、优选为 12 万  $\leq M_w \leq$  22 万、进一步优选为 12 万  $\leq M_w \leq$  19 万。 $M_w$  为 12 万以上的情况下,偏二氯乙烯系共聚物对于热、光的稳定性优异,因此热稳定性优异。 $M_w$  为 30 万以下的情况下,偏二氯乙烯系共聚物的结晶化迅速进行,因此涂布初期的涂膜的耐冲击性高,耐冲击性可在短时间内提高。

[0042] 重均分子量  $M_w$  相对于数均分子量  $M_n$  之比 ( $M_w/M_n$ ) 优选为 3.0 以下。 $M_w/M_n$  为 3.0 以下的情况下,涂布初期的涂膜的耐冲击性高,耐冲击性可在短时间内提高,并且能够长期保持高耐冲击性。

[0043] 本发明的偏二氯乙烯系共聚物乳液中的偏二氯乙烯系共聚物颗粒的平均粒径优选为 140nm~190nm、更优选为 150nm~180nm。平均粒径为 140nm 以上的情况下,涂膜中的颗粒的表面积比较小,残存于颗粒间的表面活性剂变少,因此颗粒热粘后的分子扩散容易进行,成膜性提高,涂膜的机械物性快速显现。另外,涂布后的膜表面也容易变得平滑,因而外观优异。作为调整平均粒径的方法,有聚合引发时的表面活性剂的用量的调整、聚合时间的调整、晶种的使用等方法,对其方法没有特别限定。

[0044] 本发明的偏二氯乙烯系共聚物乳液的表面张力优选为 45mN/m~55mN/m、更优选为 45mN/m~52mN/m。表面张力在该范围的情况下,可均匀地涂布于基材表面或基材上的粘

接（锚涂）层表面，涂膜被紧密地成膜，因此难以产生界面处的缺陷，可发挥稳定的耐冲击性、阻隔性。作为调整表面张力的方法，例如有调整聚合中的表面活性剂的用量的方法、调整聚合中使用的单体的组成的方法等，另外，也可以在聚合后使用表面活性剂，对其种类没有特别限定。但是，表面活性剂的添加会对阻隔性、柔软性等涂膜物性产生影响，因此优选根据聚合条件调整表面张力。

[0045] 本发明的偏二氯乙烯系共聚物乳液的固体成分优选为 40 质量%~70 质量%、更优选为 48 质量%~62 重量%。关于偏二氯乙烯系共聚物乳液的 pH，可以优选按照聚合后为 2.0~6.0 的方式添加一般使用的碱性调节剂进行调整。对碱性调节剂的种类没有特别限定，通常使用氨水、叔胺、弱酸金属盐等。

[0046] 对于偏二氯乙烯系共聚物乳液，可以继乳液聚合后实施透析处理，尽可能去除可成为阻隔性劣化的主要原因的物质而使用。

[0047] < 泡罩包装用膜 >

[0048] 本发明的泡罩包装用膜由基材和涂层构成，涂层所含有的偏二氯乙烯系共聚物中的结构单元的含量为，衍生自偏二氯乙烯的结构单元为 70 质量份~95 质量份，衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元为 30 质量份~5 质量份（衍生自偏二氯乙烯的结构单元和衍生自该其它单体的结构单元的合计为 100 质量份），所述偏二氯乙烯系共聚物的重均分子量  $M_w$  为 12 万~30 万。

[0049] 该共聚物优选是由衍生自偏二氯乙烯的结构单元 88 质量份~93 质量份和衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元 12 质量份~7 质量份构成的偏二氯乙烯系共聚物，进一步优选是由衍生自偏二氯乙烯的结构单元 89 质量份~92 质量份和衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元 11 质量份~8 质量份构成的偏二氯乙烯系共聚物。该共聚物中的衍生自偏二氯乙烯的结构单元的含量为 70 质量份以上、衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元的含量为 30 质量份以下的情况下，能得到阻隔性良好的膜。另外，该共聚物中衍生自偏二氯乙烯的结构单元的含量为 95 质量份以下、衍生自能够与偏二氯乙烯共聚的 1 种以上其它单体的结构单元的含量为 5 质量份以上的情况下，能得到阻隔性优异、柔软性良好的膜。

[0050] 该共聚物的重均分子量  $M_w$  优选为 12 万  $\leq M_w \leq$  30 万、进一步优选为 12 万  $\leq M_w \leq$  19 万的范围内。 $M_w$  为 12 万以上的情况下，膜对热、光的稳定性优异，因而耐变色性优异。 $M_w$  为 30 万以下的情况下，涂布初期的膜的耐冲击性高，耐冲击性可在短时间内提高。

[0051] 优选能够将本发明的泡罩包装的拉伸冲击强度维持为 200kJ/m<sup>2</sup> 以上。

[0052] 拉伸冲击强度若为 200kJ/m<sup>2</sup> 以上，则膜加工时难以生成裂纹和缺陷，能够发挥出所期待的阻隔性。另外，该拉伸冲击强度没有上限，若为 200kJ/m<sup>2</sup> 以上则实际使用上没有显著性差异。需要说明的是，本发明的拉伸冲击强度是根据 JIS-K7160 于 20℃测定的拉伸冲击强度。为了使拉伸冲击强度为 200kJ/m<sup>2</sup>，例如使涂层所含有的乳液的组成为上述组成、同时使乳液中的共聚物的平均粒径为 140-190nm、使乳液的表面张力为 45mN/m-55mN/m 是有效的。

[0053] 本发明的泡罩包装用膜的氧透过率、水蒸气透过率例如可以通过对涂层所含有的偏二氯乙烯系共聚物的衍生自偏二氯乙烯的结构单元的含量和能够与偏二氯乙烯共聚的 1

种以上其它单体的含量、该共聚物的分子量进行改变来进行调整。

[0054] 关于本发明的泡罩包装用膜的氧透过率,例如在对 250  $\mu\text{m}$  的聚氯乙烯制的膜以该涂层为 40g/m<sup>2</sup> 的方式所包覆的膜的情况下,优选在 23℃、0.1MPa 气压的条件为 1.2cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/天以下。

[0055] 关于本发明的泡罩包装用膜的水蒸气透过率,例如在对 250  $\mu\text{m}$  的聚氯乙烯制的膜以该涂层为 40g/m<sup>2</sup> 的方式所包覆的膜的情况下,优选在 38℃、湿度 100% 的条件下为 1.2g/m<sup>2</sup>/天以下。

[0056] 对构成本发明的泡罩包装用膜的基材没有特别限制,作为代表性的基材,可以举出聚氯乙烯、聚酯、聚酰胺和聚丙烯制的膜,通常使用聚氯乙烯制的膜。基材的厚度根据所使用的材质而不同,通常为 8  $\mu\text{m}$  ~ 300  $\mu\text{m}$ 。

[0057] 包含构成本发明的泡罩包装用膜的偏二氯乙烯系共聚物的涂层的厚度通常为 3  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$ 、优选为 5  $\mu\text{m}$  ~ 80  $\mu\text{m}$ 、进一步优选为 10  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$ 。若为 3  $\mu\text{m}$  以上,作为膜具有充分的阻隔性能,若为 100  $\mu\text{m}$  以下,则涂布时的生产率良好。

[0058] 构成本发明的泡罩包装用膜的涂层包含涂布偏二氯乙烯系共聚物乳液而成的层,不限于仅由偏二氯乙烯系共聚物构成,还可以将以偏二氯乙烯以外的富于聚合活性的单体作为主体并进行了功能性调整的共聚物的层与偏二氯乙烯系共聚物组合使用。

[0059] 为了形成构成本发明的泡罩包装用膜的涂层而涂布的偏二氯乙烯系共聚物乳液优选为下述偏二氯乙烯系共聚物乳液,其通过对将乳液聚合时的单体添加速度进行调整并进行连续添加的聚合方法,将构成乳液的共聚物中的衍生自偏二氯乙烯的结构单元的比例、该共聚物的分子量调整至特定范围;但也可以将不在本发明所规定的条件内的偏二氯乙烯系共聚物乳液组合使用。该情况下,为了发挥出由本发明的偏二氯乙烯系共聚物乳液得到的膜物性,对于满足本发明所规定的条件的偏二氯乙烯系共聚物乳液和不在本发明所规定的条件内的偏二氯乙烯系共聚物乳液分别各自进行涂布,形成分离的涂层。

[0060] 在将乳液涂布于构成本发明的泡罩包装用膜的基材的情况下,也可以直接将乳液涂布于基材上而形成涂层,为了提高基材与涂层的密合性,优选预先在涂布前使基材表面活化。作为使基材表面活化的方法,可以实施电晕放电处理、等离子体放电处理、强酸液处理、电子射线处理、紫外线处理、火焰处理等,向基材表面导入羟基、羰基、酯基、羧酸基、醚键、氨基、亚氨基、酰胺基、硫酸基、酰胺基等亲水性成分。

[0061] 本发明中作为进一步提高基材与涂层的密合性的方法,可以在基材表面涂布锚涂剂,在干燥后形成粘接层,之后涂布乳液。作为涂布于基材表面上的锚涂剂,可以举出包含选自例如聚丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、异氰酸酯系树脂、聚酯系树脂、噁唑啉系树脂、碳二亚胺系树脂中的 1 种以上的锚涂剂。可以优选使用选自聚丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、异氰酸酯系树脂中的锚涂剂来形成锚涂层。对锚涂剂的形态没有特别限制,可以为包含有机溶剂的溶液型、水溶液型、水性乳液型中的任一种。锚涂剂的涂布中可以使用一般的在膜涂布领域中实施的方法。例如,利用了直接凹版法、反向凹版法等凹版法、辊涂法、棒涂法、刮刀法、气刀法的涂布方法等方法均可使用。涂布后,可以利用 40℃ ~ 180℃ 左右的温度下的热风干燥、热辊干燥等加热干燥、或红外线干燥等公知的方法进行干燥处理。为了保持表面的平滑性和与基材、涂层的密合性,该锚涂层的厚度优选为 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 2  $\mu\text{m}$ 。为了提高与基材的密合性,优选在进行了上述基材表面的活化后实施锚涂层形成,涂布乳液。



[0062] 将乳液涂布于本发明的基材上而形成涂层的方法可以使用一般的在膜涂布领域中实施的方法。作为涂布方法,可以适用直接凹版法、反向凹版法等凹版法、双辊摆动涂布(2本ロールビートコート)法、底部进料3辊反向涂布法等辊涂法、刮刀法、气刀法、模涂法、棒涂法、浸渍法、喷涂法等,由于能够以良好的生产率容易地形成涂层,因而优选采用凹版法、辊涂法、气刀法,更优选采用凹版法。涂布时的乳液的涂布量根据所期望的涂层的厚度而异,没有特别限定。可以反复进行一次或多次的涂布和干燥,形成所期望的涂层,只要设定成不出现干燥不充分、或溶剂残留的涂布量,则能够有效地发挥本发明的膜物性。另外,对干燥方法没有特别限定,可以举出基于自然干燥的方法;在设定为特定温度的炉中干燥的方法;利用涂布机附属的干燥机、例如拱形干燥机、悬浮式干燥机、鼓式干燥机、红外线干燥机等的方法。此外,干燥条件可以根据所干燥的方法适宜选择,例如在炉中干燥的方法中,优选以温度60℃~200℃干燥1秒~5分钟左右。

[0063] 对于涂布有本发明的乳液的膜,可以在室温或其以上的温度实施老化处理。进行老化处理的情况下,膜物性的表现得到促进,能够提高气体阻隔性的稳定化、基材膜与涂层的密合性。但是,在以25℃以上的温度进行老化的情况下,即使进行所需时间以上的老化处理也无法看到效果,因此希望根据物性的表现来调整进行老化处理的温度和时间。

[0064] 构成本发明的泡罩包装用膜的涂层相对于偏二氯乙烯系共聚物100质量份可以含有蜡0.01质量份~1质量份。蜡可以仅含有1种,也可以含有由2种以上的蜡构成的蜡组合物。在含有蜡(或蜡组合物)的情况下,在形成涂层前的乳液中相对于乳液中的偏二氯乙烯共聚物100质量份可以添加0.01质量份~1质量份的蜡。若蜡的添加量为1质量份以下,则能够提高涂布后的膜的滑动性,防止膜的粘连。并且若为0.01质量份以上,则能够使膜发挥出滑动性的效果。对本发明中能够使用的蜡的种类没有特别限定,可以使用天然蜡或合成蜡,例如,优选可以单独或者以作为主要成分包含的组合物的形式使用聚烯烃蜡、固体石蜡、巴西棕榈蜡、蜂蜡、中国虫蜡、地蜡和褐煤蜡、它们的酯化物等。其中优选使用聚烯烃蜡。在向偏二氯乙烯共聚物中添加蜡的情况下,由于结晶化容易进行,从而初期的物性发生变化,因此优选根据膜中的涂层的形态来调整蜡的量。

[0065] 另外,还可以由2个以上的层构成涂层,将包含满足本发明所规定的条件的偏二氯乙烯系共聚物的层用于上述2个以上的层之中的1层以上,从而构成泡罩包装用膜。在将包含满足本发明所规定的条件的偏二氯乙烯系共聚物的层涂布于表面层以外而构成膜的情况下,优选在形成该层之前的乳液中不添加蜡,该层为不含蜡的层。在不含蜡的情况下,涂膜的固化缓慢地进行,因而耐冲击性、柔软性良好,涂布后对膜进行加工时会难以生成缺陷、裂纹。

[0066] 将包含满足本发明所规定的条件的偏二氯乙烯系共聚物的层作为表面层进行涂布而构成膜的情况下,优选的是,在形成该层之前的乳液中相对于偏二氯乙烯系共聚物100质量份添加蜡0.01质量份~1质量份并进行涂布,形成涂层。蜡的添加量若为1质量份以下,则能够提高涂布后的膜的滑动性,防止膜的粘连。并且若为0.01质量份以上,则能够使膜发挥出滑动性的效果。在表面层添加蜡的情况下,优选将构成涂层的其它层设置为不添加蜡的层。

[0067] 通过本发明的偏二氯乙烯系共聚物乳液形成涂层并作为泡罩包装用膜使用时,也可以合用由本发明以外的具有阻隔性的偏二氯乙烯系共聚物乳液得到的涂层,从而构成

膜。

[0068] 本发明的该膜中,可以在基材、粘接层和涂层中的任一之间层积用于保持成型形状的通用的树脂膜而使用。作为所层积的膜没有特别限定,例如为聚乙烯、聚丙烯、聚酯,厚度例如为  $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。

[0069] 实施例

[0070] 下面,通过实施例来更具体地说明本发明,但本发明不限于实施例。另外,实施例、比较中仅记为份或%的情况下,只要没有另外的明确示出的表示则表示质量份或质量%。需要说明的是,物性评价通过以下的方法进行。

[0071] (1) 耐冲击性评价用样品膜的制作

[0072] 对于实施了电晕放电处理的 PVC 膜(厚度  $250\ \mu\text{m}$ )的电晕处理面,以涂布量为  $2.0\text{g}/\text{m}^2$  的方式涂布作为水系锚涂剂的丙烯酸系分散体(固体成分 40%)并进行干燥,接下来,使用迈耶棒将作为评价对象的偏二氯乙烯系共聚物乳液涂布干燥。关于乳液的涂布量,作为标准条件,在单层包覆膜的情况下按照干燥后涂膜重量为  $40\text{g}/\text{m}^2$  的方式进行涂布,在 2 层包覆膜的情况下按照基底包覆部为  $35\text{g}/\text{m}^2$ 、表面包覆部为  $5\text{g}/\text{m}^2$  的方式进行涂布。干燥条件为在热风循环干燥机中于  $85^\circ\text{C}$  干燥 15 秒。使用该膜进行耐冲击性评价。

[0073] (2) 阻隔性评价用样品膜的制作

[0074] 对于实施了电晕放电处理的 PVC 膜(厚度  $250\ \mu\text{m}$ )的电晕处理面,以涂布量为  $2.0\text{g}/\text{m}^2$  的方式涂布作为水系锚涂剂的丙烯酸系分散体(固体成分 40%)并进行干燥,接下来,使用迈耶棒将作为评价对象的偏二氯乙烯系共聚物乳液涂布干燥。关于乳液的涂布量,作为标准条件,在单层包覆膜的情况下按照干燥后涂膜重量为  $40\text{g}/\text{m}^2$  的方式进行涂布,在 2 层包覆膜的情况下按照基底包覆部为  $35\text{g}/\text{m}^2$ 、表面包覆部为  $5\text{g}/\text{m}^2$  的方式进行涂布。干燥条件为在热风循环干燥机中于  $85^\circ\text{C}$  干燥 15 秒。对干燥后的膜于  $40^\circ\text{C}$  进行 24 小时的老化,冷却至室温后进行阻隔性(氧透过率和水蒸气透过率)评价试验。

[0075] (3) 重均分子量  $M_w$ 、数均分子量  $M_n$  的测定

[0076] 使用下述条件下的凝胶渗透色谱法,通过聚苯乙烯标准校正曲线求出。

[0077] (使用柱):东曹株式会社制造

[0078] TSKgel GMHXL

[0079] TSKgel G4000HXL

[0080] (载体):四氢呋喃

[0081] (4) 平均粒径的评价

[0082] 将聚合后的乳液用纯水稀释 500 倍,使用 FPAR-1000(大塚电子社制造)作为测定设备进行测定。

[0083] (5) 表面张力的评价

[0084] 对于聚合后的乳液,使用全自动表面张力计 CBVP&-Z(协和界面科学社制造)进行测定。

[0085] (6) 耐冲击性的评价

[0086] 作为耐冲击性的评价指标,使用拉伸冲击强度。拉伸冲击强度根据 JIS-K7160 使用下述设备进行测定。

[0087] TOYO SEIKI(东洋精机)制造 DIGITAL IMPACT TESTER(数字冲击试验机)

[0088] 作为样品,准备 10 个以上测定部为 10mm 的特定形状的试验片,基于测定数为 10 以上的数据计算出平均值。

[0089] 对于上述 (1) 中制作的耐冲击性评价用样品膜,在制作后立即保存于 23℃ 的温度,在保存后经过 1 天、2 天、1 个月、3 个月、6 个月后测定拉伸冲击强度,将其分别作为涂布后 1 天后、2 天后、1 个月后、3 个月后、6 个月后的数据进行评价。作为评价的基准,将拉伸冲击强度的平均值为 200kJ/m<sup>2</sup> 以上的情况评价为耐冲击性优异。

[0090] (7) 氧透过率

[0091] 作为阻隔性的评价,测定了膜的氧透过率。将上述 (2) 中制作的涂布膜在室温以相对湿度 100% 充分调湿后,使用 OX-TRAN100 (Modern Control 社制造) 在 23℃、相对湿度 80% 的条件下测定氧透过率。

[0092] (8) 水蒸气透过率

[0093] 作为阻隔性的评价,测定了膜的水蒸气透过率。将上述 (2) 中制作的涂布膜在室温以相对湿度 100% 充分调湿后,使用 PERMATRAN W3/31 (Modern Control 社制造) 在 38℃、相对湿度 100% 的条件下测定水蒸气透过率。

[0094] (9) 热稳定性 (耐变色性)

[0095] 将上述 (1) 中制作的涂布膜在 80℃ 热处理 4 天后,将卷绕成卷状的包覆膜和未卷绕成卷状的包覆膜在荧光灯下放置 14 天,目视判断其端面。使样品数为 3 个以上,实施判定。关于评价的基准,与未进行热处理和灯下放置的样品比较,分为以下的 3 个阶段。

[0096] ○ :同等,未着色。

[0097] △ :观察到变色为黄色的样品。

[0098] × :全部变色为深褐色。

[0099] (实施例 1)

[0100] 向实施了玻璃衬层的耐压反应器内投入离子交换水 100 份、十二烷基磺酸钠 0.2 份、过硫酸钠 0.2 份,进行脱气后将内容物的温度保持为 50℃。向其它容器中计量混合偏二氯乙烯 (VDC) 90 质量份、丙烯酸甲酯 (MA) 9.7 质量份、丙烯酸 (AA) 0.3 质量份,制作单体混合物。向上述反应器内添加上述单体混合物 10 质量份,反应约 10 小时后,以 25 小时为基准,一边按照内温不上升的方式进行调整一边添加剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的全部量,其后使反应进行至内压降低为 0.1MPa,之后加热至 60℃,在减压下去除残留单体,得到评价用乳液。

[0101] 对于如此得到的偏二氯乙烯系共聚物乳液,制作单层包覆膜,并进行了评价。需要说明的是,为了明确储藏状态的差异所产生的效果,对于评价用乳液进行刚聚合后 (聚合 1 周后) 的涂布评价和在常温 (23℃) 保存 3 个月后的评价。将结果示于表 1。

[0102] (实施例 2)

[0103] 实施例 1 中,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 23 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0104] (实施例 3)

[0105] 实施例 1 中,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 20 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯

乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0106] (实施例 4)

[0107] 实施例 1 中,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 18 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0108] (实施例 5)

[0109] 实施例 1 中,将在其它容器中计量混合的单体混合物的 VDC 变更为 88 质量份、将 MA 变更为 11.7 质量份,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 23 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0110] (实施例 6)

[0111] 实施例 1 中,将在其它容器中计量混合的单体混合物的 VDC 变更为 91.5 质量份、将 MA 变更为 8.2 质量份,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 22 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0112] (实施例 7)

[0113] 实施例 1 中,将在其它容器中计量混合的单体混合物的 VDC 变更为 92.2 质量份、将 MA 变更为 7.7 质量份,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 23 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0114] (比较例 1)

[0115] 实施例 1 中,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 15 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0116] (比较例 2)

[0117] 实施例 1 中,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 35 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0118] (实施例 8)

[0119] 实施例 1 中,将与离子交换水一同投入至耐压反应器内的十二烷基磺酸钠变更为 0.3 份,将聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份和十二烷基磺酸钠 0.7 质量份的添加时间由 25 小时变更为 23 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0120] (实施例 9)

[0121] 实施例 1 中,使与聚合时的剩余的单体混合物 90 质量份一同添加的十二烷基磺酸钠为 0.9 质量份,将它们的添加时间由 25 小时变更为 23 小时,除此以外利用与实施例 1 相同的方法制作偏二氯乙烯系共聚物乳液,对于其制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0122] (实施例 10)

[0123] 对于实施例 5 的偏二氯乙烯系共聚物乳液,将评价时的涂布量由标准的  $40\text{g}/\text{m}^2$  变更为  $80\text{g}/\text{m}^2$  从而制作单层包覆膜并进行评价。将结果示于表 1。

[0124] (实施例 11)

[0125] 在利用与实施例 6 相同的方法所制作的偏二氯乙烯系共聚物乳液中,相对于乳液中的偏二氯乙烯共聚物 100 质量份添加聚乙烯蜡组合物 (BASF 社制造、Poligen (注册商标)WE7) 0.3 质量份,得到涂布用的乳液后制作单层包覆膜,并进行评价。将结果示于表 1。

[0126] (应用例 1)

[0127] 将实施例 2 的偏二氯乙烯系共聚物乳液作为基底包覆部,将实施例 11 的偏二氯乙烯系共聚物乳液作为表面包覆部,制作 2 层包覆膜并进行评价。将结果示于表 2。

[0128] (应用例 2)

[0129] 将实施例 2 的偏二氯乙烯系共聚物乳液作为基底包覆部,将实施例 6 的偏二氯乙烯系共聚物乳液作为表面包覆部,制作 2 层包覆膜并进行评价。将结果示于表 2。

[0130] (应用例 3)

[0131] 将比较例 1 的偏二氯乙烯系共聚物乳液作为基底包覆部,将实施例 11 的偏二氯乙烯系共聚物乳液作为表面包覆部,制作 2 层包覆膜并进行评价。将结果示于表 2。

[0132] (膜中的涂层的解析)

[0133] 对于在膜的基材上涂布、干燥的涂层中的偏二氯乙烯系共聚物,可以通过例如下述方法对其共聚物的单体组成和分子量进行解析、测定。

[0134] 作为单体组成的解析方法,可以通过例如涂层表面或截面的基于傅利叶转换红外分光光度计 (FT-IR) 的 ATR 法 (全反射法)、基于涂层的剥离样品的热分解气相色谱质谱仪 (Py-GC/MS) 等进行测定,优选根据测定样品的形状、物性实施前处理并进行解析、测定。

[0135] 作为共聚物分子量的解析方法,可以利用涂层的溶解液通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 进行测定。例如,可以将四氢呋喃作为溶剂来溶解涂层的采集样品或涂层的表面,并采集样品进行测定。

[0136] 实施例 1 中,对于包覆于基材的单层,实施共聚物的组成和分子量的解析。

[0137] 从涂层的部分表面采集样品,利用 Py-GC/MS 对单体组成进行解析、测定。其结果,检测出 MA 为 9.6 重量%、AA 为 0.3 重量%,除此之外为来自偏二氯乙烯的峰。另外,将部分涂层用四氢呋喃溶解,用 GPC 进行测定。其结果,重均分子量  $M_w$  为 14.9 万、数均分子量  $M_n$  为 6.4 万、 $M_w/M_n$  为 2.3。由该结果可以确认,涂层中的共聚物与涂层的涂布中使用的乳液中的共聚物具有大致相同的组成、分子量。

[0138]

[表 1-1]

表 1 单层涂膜的评价结果

|                    | (单位)                 | 实施例1 | 实施例2 | 实施例3 | 实施例4 | 实施例5 | 实施例6 | 实施例7 |
|--------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| VDC                | 质量份                  | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 88.0 | 91.5 | 92.2 |
| MA                 | 质量份                  | 9.7  | 9.7  | 9.7  | 9.7  | 11.7 | 8.2  | 7.7  |
| AA                 | 质量份                  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 蜡                  | 质量份                  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |
| Mw                 | 10 <sup>4</sup>      | 14.8 | 17.3 | 19.9 | 25.2 | 18.5 | 18.9 | 17.8 |
| Mn                 | 10 <sup>4</sup>      | 6.3  | 7.2  | 7.5  | 8.5  | 7.2  | 7.5  | 7.4  |
| Mw/Mn              |                      | 2.3  | 2.4  | 2.7  | 3.0  | 2.6  | 2.5  | 2.4  |
| 乳液中的共聚物的平均粒径       | nm                   | 161  | 153  | 139  | 132  | 154  | 151  | 155  |
| 乳液的表面张力            | mN/m                 | 49.9 | 48.1 | 45.5 | 43.2 | 47.9 | 47.1 | 48.2 |
| 干燥涂膜的涂布量           | g/m <sup>2</sup>     | 40   | 40   | 40   | 40   | 40   | 40   | 40   |
| 乳液聚合1周后            |                      |      |      |      |      |      |      |      |
| 涂布1天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 420  | 380  | 190  | 110  | 170  | 350  | 390  |
| 涂布2天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 500  | 460  | 390  | 190  | 220  | 430  | 470  |
| 涂布1个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 450  | 420  | 400  | 380  | 250  | 350  | 150  |
| 涂布3个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 390  | 360  | 330  | 340  | 170  | 260  | 110  |
| 涂布6个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 250  | 230  | 190  | 160  | 50   | 210  | 50   |
| 乳液常温储藏3个月          |                      |      |      |      |      |      |      |      |
| 涂布1天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 410  | 400  | 100  | 90   | 150  | 380  | 350  |
| 涂布2天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 450  | 420  | 320  | 150  | 200  | 430  | 450  |
| 涂布1个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 410  | 400  | 380  | 350  | 220  | 300  | 60   |
| 涂布3个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 350  | 290  | 270  | 240  | 150  | 220  | 50   |
| 涂布6个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 220  | 210  | 120  | 90   | 60   | 200  | 50   |
| 阻隔性(乳液聚合1周后)       |                      |      |      |      |      |      |      |      |
| 氧透过率 于23℃、0.1MPa   | cc/m <sup>2</sup> ·天 | 0.94 | 1.04 | 1.14 | 1.19 | 2.02 | 0.89 | 0.69 |
| 水蒸气透过率 于38℃、100%RH | g/m <sup>2</sup> ·天  | 0.88 | 0.96 | 1.04 | 1.08 | 2.14 | 0.81 | 0.64 |
| 热稳定性(耐变色性)         |                      | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | △    |

[0139]

[表 1-2]

表 1 单层涂膜的评价结果(续)

|                    | (单位)                 | 比较例1 | 比较例2 | 实施例8 | 实施例9 | 实施例10 | 实施例11 |
|--------------------|----------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| VDC                | 质量份                  | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 90.0 | 88.0  | 91.5  |
| MA                 | 质量份                  | 9.7  | 9.7  | 9.7  | 9.7  | 11.7  | 8.2   |
| AA                 | 质量份                  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3   | 0.3   |
| 蜡                  | 质量份                  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0   | 0.3   |
| Mw                 | 10 <sup>4</sup>      | 32.5 | 9.1  | 17.3 | 17.3 | 18.5  | 18.9  |
| Mn                 | 10 <sup>4</sup>      | 10.5 | 4.8  | 7.2  | 7.2  | 7.2   | 7.5   |
| Mw/Mn              |                      | 3.1  | 1.9  | 2.4  | 2.4  | 2.6   | 2.5   |
| 乳液中的共聚物的平均粒径       | nm                   | 122  | 191  | 129  | 154  | 154   | 151   |
| 乳液的表面张力            | mN/m                 | 41.3 | 57.1 | 47.0 | 42.1 | 47.9  | 47.1  |
| 干燥涂膜的涂布量           | g/m <sup>2</sup>     | 40   | 40   | 40   | 40   | 80    | 40    |
| 乳液聚合1周后            |                      |      |      |      |      |       |       |
| 涂布1天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 90   | 390  | 250  | 210  | 170   | 490   |
| 涂布2天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 110  | 460  | 310  | 300  | 230   | 510   |
| 涂布1个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 350  | 430  | 310  | 340  | 240   | 210   |
| 涂布3个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 300  | 350  | 240  | 290  | 160   | 90    |
| 涂布6个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 120  | 220  | 140  | 170  | 60    | 90    |
| 乳液常温储藏3个月后         |                      |      |      |      |      |       |       |
| 涂布1天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 60   | 400  | 240  | 190  | 160   | 480   |
| 涂布2天后耐冲击性          | kJ/m <sup>2</sup>    | 90   | 410  | 320  | 310  | 210   | 500   |
| 涂布1个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 290  | 390  | 250  | 290  | 230   | 180   |
| 涂布3个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 190  | 250  | 200  | 220  | 140   | 90    |
| 涂布6个月后耐冲击性         | kJ/m <sup>2</sup>    | 100  | 180  | 130  | 150  | 60    | 80    |
| 阻隔性(乳液聚合1周后)       |                      |      |      |      |      |       |       |
| 氧透过率于23°C、0.1MPa   | cc/m <sup>2</sup> ·天 | 1.44 | 0.98 | 1.18 | 1.13 | 1.09  | 0.74  |
| 水蒸气透过率于38°C、100%RH | g/m <sup>2</sup> ·天  | 1.40 | 0.94 | 1.12 | 1.06 | 1.14  | 0.68  |
| 热稳定性(耐变色性)         |                      | ○    | ×    | ○    | ○    | ○     | ○     |

[0140] [表 2]

[0141] 表 2 2层涂膜的评价结果

[0142]

|  |      |       |       |       |
|--|------|-------|-------|-------|
|  | (单位) | 应用例 1 | 应用例 2 | 应用例 3 |
|--|------|-------|-------|-------|

|              |                   |      |      |      |
|--------------|-------------------|------|------|------|
| 基底包覆部        |                   |      |      |      |
| VDC          | 质量份               | 90.0 | 90.0 | 90.0 |
| MA           | 质量份               | 9.7  | 9.7  | 9.7  |
| AA           | 质量份               | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 蜡            | 质量份               | 0.0  | 0.0  | 0.0  |
| Mw           | 10 <sup>4</sup>   | 17.3 | 17.3 | 32.5 |
| Mn           | 10 <sup>4</sup>   | 7.2  | 7.2  | 10.5 |
| Mw/Mn        |                   | 2.4  | 2.4  | 3.1  |
| 干燥涂膜的涂布量     | g/m <sup>2</sup>  | 35   | 35   | 35   |
| 基底包覆部        |                   |      |      |      |
| VDC          | 质量份               | 91.5 | 91.5 | 91.5 |
| MA           | 质量份               | 8.2  | 8.2  | 8.2  |
| AA           | 质量份               | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 蜡            | 质量份               | 0.3  | 0.0  | 0.3  |
| Mw           | 10 <sup>4</sup>   | 18.9 | 18.9 | 18.9 |
| Mn           | 10 <sup>4</sup>   | 7.5  | 7.5  | 7.5  |
| Mw/Mn        |                   | 2.5  | 2.5  | 2.5  |
| 干燥涂膜的涂布量     | g/m <sup>2</sup>  | 5    | 5    | 5    |
| 乳液聚合 1 周后    |                   |      |      |      |
| 涂布 1 天后耐冲击性  | kJ/m <sup>2</sup> | 300  | 240  | 140  |
| 涂布 2 天后耐冲击性  | kJ/m <sup>2</sup> | 450  | 330  | 160  |
| 涂布 1 个月后耐冲击性 | kJ/m <sup>2</sup> | 400  | 420  | 290  |
| 涂布 3 个月后耐冲击性 | kJ/m <sup>2</sup> | 320  | 350  | 200  |
| 涂布 6 个月后耐冲击性 | kJ/m <sup>2</sup> | 210  | 220  | 120  |



|                      |                                       |      |      |      |
|----------------------|---------------------------------------|------|------|------|
| 乳液常温储藏 3 个月后         |                                       |      |      |      |
| 涂布 1 天后耐冲击性          | $\text{kJ}/\text{m}^2$                | 360  | 230  | 120  |
| 涂布 2 天后耐冲击性          | $\text{kJ}/\text{m}^2$                | 390  | 300  | 150  |
| 涂布 1 个月后耐冲击性         | $\text{kJ}/\text{m}^2$                | 350  | 390  | 280  |
| 涂布 3 个月后耐冲击性         | $\text{kJ}/\text{m}^2$                | 290  | 300  | 180  |
| 涂布 6 个月后耐冲击性         | $\text{kJ}/\text{m}^2$                | 170  | 200  | 100  |
| 阻隔性 (乳液聚合 1 周后)      |                                       |      |      |      |
| 氧透过率于 23°C、0.1MPa    | $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ | 0.84 | 0.98 | 1.32 |
| 水蒸气透过率于 38°C、100% RH | $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$  | 0.79 | 0.91 | 1.29 |
| 热稳定性 (耐变色性)          |                                       | ○    | ○    | ○    |

[0143] 工业实用性

[0144] 涂布有本发明的偏二氯乙烯系共聚物乳液的膜在涂布后立即显示出长期的高耐冲击性,而且具备优异的阻隔性和热稳定性。其结果,例如能够提供在使用后立即可发挥出长期高阻隔性的泡罩包装用的膜,因而本发明在工业上的各领域中具有高利用性。