

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202090451** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2020.06.09

(51) Int. Cl. *C08L 29/04* (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.08.31

(54) **СМОЛЯНАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

(31) **2017-172434**

(72) Изобретатель:

(32) **2017.09.07**

Фукамати Юя (JP)

(33) **JP**

(74) Представитель:

(86) **PCT/JP2018/032311**

Медведев В.Н. (RU)

(87) **WO 2019/049776 2019.03.14**

(71) Заявитель:

**МИЦУБИСИ КЕМИКАЛ
КОРПОРЕЙШН (JP)**

(57) Задачей настоящего изобретения является обеспечение смоляной композиции для снижения запаха уксусной кислоты, который вырабатывается во время формования из расплава смолы на основе поливинилового спирта (PVA) и может оставаться в формованном продукте. Смоляная композиция по настоящему изобретению содержит смолу на основе PVA (A) и мультимерное альдегидное соединение (B), где содержание мультимерного альдегидного соединения (B) составляет от $0,5 \times 10^{-4}$ до 100×10^{-4} частей по массе по отношению к 100 частям по массе смолы на основе PVA (A).

A1

202090451

202090451

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-561108EA/052

СМОЛЯНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

Область техники, к которой относится изобретение

[0001]

Настоящее изобретение относится к смоляной композиции, содержащей смолу на основе поливинилового спирта (в дальнейшем в данном документе сокращенно именуемого PVA).

Уровень техники изобретения

[0002]

Смолы на основе винилового спирта, такие как смола на основе PVA или омыленный сополимер этилен-винилацетат (в дальнейшем в данном документе сокращенно именуемый EVOH), имеют превосходную стойкость к растворителям, газобарьерное свойство, прочность, прозрачность, и тому подобное, и, поэтому используются в формованных изделиях, таких как упаковочные пленки для пищевых продуктов, или тому подобное.

Однако, в случае формования из расплава смолы на основе PVA, может вырабатываться запах уксусной кислоты (в дальнейшем в данной документе также называемый уксуснокислым запахом) при дегазировании во время формования из расплава и в зоне выпускного отверстия экструдера, и этот запах уксусной кислоты может оставаться в гранулах, получаемых формованием из расплава. Для снижения запаха уксусной кислоты, существует способ добавления запаха с другим ароматом при использовании душистого вещества или тому подобного. В том случае, когда упаковочную пленку для пищевых продуктов или тому подобное формуют с использованием таких гранул, может быть ухудшена коммерческая ценность упакованных товаров.

[0003]

С другой стороны, в качестве метода предотвращения теплового старения смолы и устранения запаха, например, документ патентной литературы 1 раскрывает смоляную композицию, содержащую EVOH и заданное количество насыщенного альдегида, такого как пропаналь.

Список противопоставленных материалов

Патентная Литература

[0004]

Документ патентной литературы 1: JP-A-2015-71692

Сущность изобретения

Техническая Задача

[0005]

Однако, смоляная композиция, описанная в патентной литературе, содержит насыщенный альдегид для того, чтобы предотвращать окрашивание формованного

продукта и предотвращать гелеобразование во время формования из расплава, и эта смоляная композиция не предназначена для снижения запаха уксусной кислоты.

[0006]

При таких обстоятельствах, задачей настоящего изобретения является обеспечение смоляной композиции для снижения запаха уксусной кислоты, который вырабатывается во время формования из расплава смолы на основе PVA и может оставаться в формованном продукте.

Решение Задачи

[0007]

Автор настоящего изобретения провел интенсивные исследования с учетом вышеупомянутых обстоятельств, и в итоге этого обнаружил, что задачи могут быть решены с помощью смоляной композиции, содержащей конкретное количество конкретного альдегидного соединения по отношению к смоле на основе PVA. Настоящее изобретение было доведено до завершения на основе этого обнаружения.

[0008]

Имеется в виду, что существо настоящего изобретения относится к смоляной композиции, содержащей: смолу на основе PVA (A); и мультимерное альдегидное соединение (B), где содержание мультимерного альдегидного соединения (B) составляет от $0,5 \times 10^{-4}$ до 100×10^{-4} частей по массе по отношению к 100 частям по массе смолы на основе поливинилового спирта (A).

[0009]

В смоляной композиции по настоящему изобретению, смола на основе PVA (A) представляет собой предпочтительно смолу на основе PVA для формования из расплава (A1), и средневязкостная степень полимеризации смолы на основе PVA (A) составляет предпочтительно от 200 до 800.

[0010]

Кроме того, степень омыления смолы на основе поливинилового спирта (A) составляет предпочтительно от 60% мольн. до 100% мольн., а мультимерное альдегидное соединение (B) представляет собой предпочтительно пара-ацетальдегид.

Преимущественные Эффекты Изобретения

[0011]

Согласно данным для смоляной композиции по настоящему изобретению, запах уксусной кислоты, вырабатываемый при дегазировании во время формования из расплава смолы на основе PVA и в зоне выпускного отверстия экструдера, снижается. Следовательно, запах уксусной кислоты от гранулы из смоляной композиции, устраняется, и запах уксусной кислоты от формованного продукта, полученного с использованием гранулы, предотвращается. Хотя эффект настоящего изобретения не ясен, предполагают, что мультимерное альдегидное соединение (B) имеет маскирующий эффект в отношении уксусной кислоты, и, что вырабатывание запаха (особенно, запаха уксусной кислоты) может быть предотвращено без негативного влияния на формование из

расплава смолы на основе PVA (A).

Описание Вариантов Осуществления

[0012]

Описание приведенных ниже требований к составляющим представляет собой пример (репрезентативный пример) варианта осуществления настоящего изобретения, и настоящее изобретение не ограничивается этим содержанием.

[0013]

Смоляная композиция по настоящему изобретению содержит смолу на основе PVA и мультимерное альдегидное соединение (B). Сначала будет описана смола на основе PVA (A).

[0014]

[Смола на основе PVA (A)]

Смола на основе PVA (A), которая должна быть использована в варианте осуществления настоящего изобретения, имеет структурное звено винилового спирта, эквивалентное степени омыления, и структурное звено винилового сложного эфира в неомыленном фрагменте.

В варианте осуществления настоящего изобретения, примеры смолы на основе PVA (A) включают, в дополнение к немодифицированному PVA, сополимер-модифицированный PVA, полученный сополимеризацией различных мономеров во время получения смолы на основе винилового сложного эфира и омылением сополимера, или различные пост-модифицированные PVAs, где различные функциональные группы введены в немодифицированный PVA в результате пост-модификации. Такая модификация может быть осуществлена в тех пределах диапазона, где не утрачивается растворимость смолы на основе PVA (A) в воде. В некоторых случаях, модифицированный PVA может быть дополнительно подвергнут пост-модификации.

[0015]

Примеры мономера, который должен быть использован в сополимеризации винилового сложноэфирного мономера при получении смолы на основе винилового сложного эфира, включают: олефины, такие как этилен, пропилен, изобутилен, α -октен, α -додецен и α -октадецен; ненасыщенные кислоты, такие как акриловая кислота, метакриловая кислота, кротоновая кислота, малеиновая кислота, малеиновый ангидрид и итаконовая кислота, или их соль, их моно-, диалкиловый сложный эфир или тому подобное; нитрилы, такие как акрилонитрил и метакрилонитрил; амиды, такие как акриламид и метакриламид; олефинсульфоновые кислоты, такие как этиленсульфоновая кислота, аллилсульфоновая кислота и металлилсульфоновая кислота, или их соль; алкилвиниловые простые эфиры; хлорид N-акриламидометилтриметиламмония; хлорид аллилтриметиламмония; диметилаллилвинилкетон; N-винилпирролидон; винилхлорид; винилиденхлорид; полиоксиалкилен(мет)аллиловые простые эфиры, такие как полиоксиэтилен(мет)аллиловый простой эфир и полиоксипропилен(мет)аллиловый простой эфир; полиоксиалкилен(мет)акрилаты, такие как полиоксиэтилен(мет)акрилат и

полиоксипропилен(мет)акрилат; полиоксиалкилен(мет)акриламида, такие как полиоксиэтилен(мет)акриламид и полиоксипропилен(мет)акриламид; полиоксиэтилен(1-(мет)акриламид-1,1-диметилпропиловый) сложный эфир; полиоксиалкиленвиниловые простые эфиры, такие как полиоксиэтиленвиниловый простой эфир и полиоксипропиленвиниловый простой эфир; полиоксиалкиленаллиламины, такие как полиоксиэтиленаллиламин и полиоксипропиленаллиламин; полиоксиалкиленвиниламины, такие как полиоксиэтиленвиниламин и полиоксипропиленвиниламин; и содержащие гидроксигруппу α -олефины, такие как 3-бутен-1-ол, 4-пентен-1-ол и 5-гексен-1-ол, или производные, такие как их ацилированный продукт.

Примеры дополнительно включают диол-содержащие соединения, такие как 3,4-дигидрокси-1-бутен, 3,4-диацилокси-1-бутен, 3-ацилокси-4-гидрокси-1-бутен, 4-ацилокси-3-гидрокси-1-бутен, 3,4-диацилокси-2-метил-1-бутен, 4,5-дигидрокси-1-пентен, 4,5-диасилокси-1-пентен, 4,5-дигидрокси-3-метил-1-пентен, 4,5-диасилокси-3-метил-1-пентен, 5,6-дигидрокси-1-гексен, 5,6-диасилокси-1-гексен, глицеринмоноаллиловый простой эфир, 2,3-диацетокси-1-аллилоксипропан, 2-ацетокси-1-аллилокси-3-гидроксипропан, 3-ацетокси-1-аллилокси-2-гидроксипропан, глицеринмоновиниловый простой эфир, глицеринмоноизопрениловый простой эфир, винилэтиленкарбонат, и 2,2-диметил-4-винил-1,3-диоксолан.

Содержание этих мономеров предпочтительно находится в пределах диапазона, где не утрачивается растворимость в воде, например, содержание олефинов, таких как этилен и пропилен, составляет предпочтительно 5% мольн. или менее.

[0016]

Примеры пост-модифицированного PVA, полученного введением функциональных групп в результате пост-модификации, включают смолу, имеющую ацетоацетильную группу, введенную реакцией с дикетеном, смолу, имеющую полиалкиленоксидную группу, введенную реакцией с этиленоксидом, смолу, имеющую гидроксильную группу, введенную реакцией с эпоксисоединением или тому подобным, или смолу, полученную в результате реакционного взаимодействия альдегидного соединения, имеющего любую из самых разных функциональных групп, со смолой на основе PVA.

[0017]

В настоящем изобретении, смола на основе PVA (A) предпочтительно представляет собой смолу на основе PVA для формования из расплава (A1) с учетом применения для различных формованных продуктов. Смола на основе PVA для формования из расплава представляет собой смолу на основе PVA, поддающуюся горячему формованию из расплава и подходящую для формования из расплава, и относится к смоле на основе PVA, имеющей относительно низкую температуру плавления. Температура плавления смолы на основе PVA для формования из расплава (A1) составляет, как правило, от 140°C до 230°C, предпочтительно от 145°C до 220°C, более предпочтительно от 150°C до 200°C, еще более предпочтительно от 155°C до 200°C, и особенно предпочтительно от 155°C до 190°C.

Температура плавления представляет собой значение, измеренное с помощью

дифференциального сканирующего калориметра (DSC) при скорости повышения/понижения температуры 10°C/мин.

[0018]

Для достижения относительно низкой температуры плавления, которая описана выше, приводят в качестве примера снижение степени омыления смолы на основе PVA или использование модифицированной смолы на основе PVA.

[0019]

В том случае, когда в качестве смолы на основе PVA для формования из расплава (A1) используют модифицированную смолу на основе PVA, смола на основе PVA, содержащая структурное звено, имеющее первичную гидроксильную группу в боковой цепи, и этилен-модифицированная смола на основе PVA являются предпочтительными, и смола на основе PVA, содержащая структурное звено, имеющее первичную гидроксильную группу в боковой цепи, является особенно предпочтительной с точки зрения превосходной формуемости из расплава. Число первичных гидроксильных групп в таком структурном звене составляет, как правило, от 1 до 5, предпочтительно от 1 до 2, и особенно предпочтительно 1. В дополнение к первичной гидроксильной группе, предпочтительно включена вторичная гидроксильная группа.

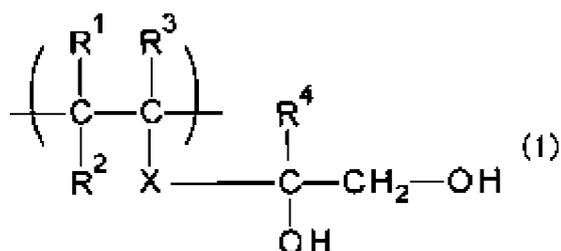
[0020]

Примеры такой смолы на основе PVA, содержащей структурное звено, имеющее первичную гидроксильную группу в боковой цепи, включают модифицированную смолу на основе PVA, имеющую 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, и модифицированную смолу на основе PVA, имеющую в боковой цепи структурное звено с гидроксильной группой. Из их числа, особенно предпочтительно использовать модифицированную смолу на основе PVA, содержащую 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи (в дальнейшем в данном документе, может называться «модифицированной смолой на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи»), представленную следующей общей формулой (1).

Фрагмент помимо 1,2-диольного структурного звена представляет собой структурное звено винилового спирта и структурное звено винилового сложного эфира в неомыленном фрагменте, аналогично обычной смоле на основе PVA.

[0021]

[Химическое соединение 1]



[0022]

(В вышеприведенной общей формуле (1), R¹-R⁴ каждый независимо представляет

собой атом водорода или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, которые могут иметь заместитель, и X представляет собой одинарную связь или связывающую цепь.)

[0023]

В вышеприведенной общей формуле (1), R^1-R^4 каждый независимо представляет собой атом водорода или алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, которые могут иметь заместитель. Для того, чтобы конец боковой цепи представлял собой первичную гидроксильную группу, R^1-R^4 предпочтительно все являются атомами водорода, однако могут представлять собой алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода, если свойства смолы при этом не ухудшаются значительно. Алкильная группа, имеющая от 1 до 4 атомов углерода, особым образом не ограничивается, и ее примеры включают метильную группу, этильную группу, н-пропильную группу, изопропильную группу, н-бутильную группу, изобутильную группу и трет-бутильную группу. Примеры заместителя, который может иметь алкильная группа, включают галогеновую группу, гидроксильную группу, сложноэфирную группу, группу карбоновой кислоты, и группу сульфоновой кислоты.

[0024]

В вышеупомянутой общей формуле (1), X означает одинарную связь или связывающую цепь. X является предпочтительно лдинарной связью с точки зрения термической стабильности и стабильности при высокой температуре или в кислотных условиях.

Связывающая цепь особым образом не ограничивается, и ее примеры включают углеводородные группы, такие как алкиленовая группа, алкениленовая группа, алкиниленовая группа, фениленовая группа, и нафтиленовая группа (эти углеводородные группы могут быть замещены галогеновой группой, такой как атом фтора, атом хлора или атом брома), -O-, $-(CH_2O)_m-$, $-(OCH_2)_m-$, $-(CH_2O)_mCH_2-$, -CO-, -COCO-, $-CO(CH_2)_mCO-$, $-CO(C_6H_4)CO-$, -S-, -CS-, -SO-, $-SO_2-$, -NR-, -CONR-, -NRCO-, -CSNR-, -NRCS-, -NRNR-, $-HPO_4-$, $-Si(OR)_2-$, $-OSi(OR)_2-$, $-OSi(OR)_2O-$, $-Ti(OR)_2-$, $-OTi(OR)_2-$, $-OTi(OR)_2O-$, -Al(OR)-, -OAl(OR)-, и -OAl(OR)O-. Каждый R независимо представляет собой атом водорода или необязательно заместитель, и предпочтительно представляет собой атом водорода или алкильную группу (особенно алкильную группу, имеющую от 1 до 4 атомов углерода). m означает натуральное число, и имеет значение предпочтительно от 1 до 10, особенно предпочтительно от 1 до 5.

В том случае, когда X означает связывающую цепь, X предпочтительно представляет собой алкиленовую группу, имеющую 6 или менее атомов углерода, и, в частности, метиленовую группу, или $-CH_2OCH_2-$ с точки зрения стабильности вязкости или термостойкости во время получения.

[0025]

В особенно предпочтительной структуре 1,2-диольного структурного звена, представленного общей формулой (1), R^1-R^4 все представляют собой атомы водорода, и X

является одинарной связью.

[0026]

Степень омыления (измеренная согласно стандарту JIS K6726) смолы на основе PVA (A), которая должна быть использована в варианте осуществления настоящего изобретения, как правило, составляет от 60% мольн. до 100% мольн.

Предпочтительный диапазон степени омыления варьируется в зависимости от модифицированных молекул. Например, в случае немодифицированной смолы на основе PVA, степень омыления составляет, как правило, от 60% мольн. до 99,9% мольн., предпочтительно от 65% мольн. до 95% мольн., и особенно предпочтительно от 70% мольн. до 90% мольн. В том случае, когда степень омыления является чрезмерно высокой, температура плавления и температура разложения оказываются расположенными близко друг к другу, и формование из расплава обычно претерпевает сложности; в том случае, когда степень омыления является чрезмерно низкой, растворимость в воде обычно снижается.

Степень омыления модифицированной смолы на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, составляет, как правило, от 60% мольн. до 99,9% мольн., предпочтительно от 65% мольн. до 99,8% мольн., и особенно предпочтительно от 70% мольн. до 99,5% мольн. В том случае, когда степень омыления является чрезмерно низкой, растворимость в воде обычно снижается.

Степень омыления этилен-модифицированной смолы на основе PVA, модифицированной небольшим количеством этилена, составляет, как правило, 60% мольн. или более, предпочтительно от 70% мольн. до 95% мольн., и особенно предпочтительно от 71% мольн. до 90% мольн. В том случае, когда степень омыления является чрезмерно высокой, температура плавления и температура разложения являются расположенными близко друг к другу, и формование из расплава обычно претерпевает сложности; в том случае, когда степень омыления является чрезмерно низкой, растворимость в воде обычно снижается.

[0027]

Средневязкостная степень полимеризации (измеренная согласно стандарту JIS K6726) смолы на основе PVA (A), которая должна быть использована в варианте осуществления настоящего изобретения, составляет, как правило, от 100 до 3000, предпочтительно от 150 до 2000, особенно предпочтительно от 180 до 1000, и еще более предпочтительно от 200 до 800. В том случае, когда средневязкостная степень полимеризации является чрезмерно большой, вязкость расплава во время формования из расплава обычно является высокой, и формование из расплава обычно претерпевает сложности.

[0028]

В том случае, когда смола на основе PVA (A) представляет собой модифицированную смолу на основе PVA, степень модификации в этой модифицированной смоле на основе PVA, то есть, содержание структурного звена,

полученного из различных мономеров, в сополимере, или содержание функциональных групп, введенных пост-модификацией, нельзя указать безоговорочно, так как характеристики варьируются сильно в зависимости от типа функциональной группы, и составляет, как правило, от 0,1% мольн. до 20% мольн.

[0029]

Степень модификации в том случае, когда смола на основе PVA (A) представляет собой модифицированную смолу на основе PVA, содержащую 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, составляет, как правило, от 0,1% мольн. до 20% мольн., предпочтительно от 0,5% мольн. до 10% мольн., и особенно предпочтительно от 1% мольн. до 8% мольн. В том случае, когда степень модификации является чрезмерно высокой или чрезмерно низкой, формование из расплава обычно претерпевает затруднения.

Содержание 1,2-диольного структурного звена в смоле на основе PVA может быть определено по ^1H -ЯМР-спектру (растворитель: DMSO- d_6 , внутренний стандарт: тетраметилсилан) смолы на основе PVA, имеющей степень омыления 100% мольн. Конкретно, содержание может быть вычислено на основе площадей пиков, полученных от протона гидроксигруппы, протона метиновой группы и протона метиленовой группы в 1,2-диольном структурном звене, от протона метиновой группы в основной цепи, от протона гидроксигруппы, связанной с основной цепью, и тому подобного.

[0030]

Степень модификации в том случае, когда смола на основе PVA (A) представляет собой этилен-модифицированную смолу на основе PVA, модифицированную небольшим количеством этилена, составляет, как правило, от 0,1% мольн. до 15% мольн., предпочтительно от 0,5% мольн. до 10% мольн., также предпочтительно от 1% мольн. до 10% мольн., и особенно предпочтительно от 5% мольн. до 9% мольн. В том случае, когда степень модификации является чрезмерно высокой, растворимость в воде обычно снижается; в том случае, когда степень модификации является чрезмерно низкой, формование из расплава обычно претерпевает затруднения.

[0031]

Смола на основе PVA (A), которая должна быть использована в варианте осуществления настоящего изобретения, может представлять собой один тип или смесь двух или более типов. В случае использования двух или более типов смолы на основе PVA (A), используют, например, комбинацию из двух или более немодифицированных смол на основе PVA с различными степенями омыления, средневязкостными степенями полимеризации или температурами плавления; комбинацию немодифицированной смолы на основе PVA и модифицированной смолы на основе PVA; или комбинацию из двух или более модифицированных смол на основе PVA с различными степенями омыления, средневязкостными степенями полимеризации, температурами плавления, типами функциональных групп или степенями модификации. Предпочтительно, что средние значения степени омыления, средневязкостной степени полимеризации, степени

модификации или тому подобного находятся в пределах предпочтительных диапазонов варианта осуществления настоящего изобретения.

[0032]

Тип связывания в основной цепи смолы на основе PVA (A), которая должна быть использована в варианте осуществления настоящего изобретения, представляет собой главным образом 1,3-диольное связывание, и содержание 1,2-диольной связи составляет приблизительно от 1,5% мольн. до 1,7% мольн. Содержание 1,2-диольной связи может быть увеличено в результате повышения температуры полимеризации во время полимеризации виниловых сложноэфирных мономеров, и содержание это может быть увеличено до 1,8% мольн. или более, и дополнительно до 2,0% мольн. - 3,5% мольн.

[0033]

Примеры способа получения смолы на основе PVA (A), которая должна быть использована в варианте осуществления настоящего изобретения, включают способ полимеризации виниловых сложноэфирных мономеров, таких как винилацетат, и омыления.

[0034]

Примеры винилового сложноэфирного мономера включают винилпропионат, винилбутират, винилкапроат, винилкаприлат, винилкапрат, виниллаурат, винилмирилат, винилпальмитат, винилстеарат, винилциклогексанкарбоксилат, винилпиперат, винилоктилат, винилмонохлорацетат, виниладипат, винилметакрилат, винилкротонат, винилсорбат, винилбензоат, винилциннамат, и винилтрифторацетат. С точки зрения цены и доступности, используют предпочтительно винилацетат.

[0035]

Полимеризация виниловых сложноэфирных мономеров может быть осуществлена любым известным способом полимеризации, таким как полимеризация в растворе, полимеризация в суспензии и полимеризация в эмульсии. Из их числа, предпочтительно проводить полимеризацию в растворе, которая позволяет эффективно отводить теплоту реакции при нагревании с обратным холодильником. В качестве растворителя для полимеризации в растворе, как правило, используют спирт, и предпочтительно используют низший спирт, имеющий от 1 до 3 атомов углерода.

[0036]

Для омыления полученного полимера, может быть применен общеизвестный способ омыления. Имеется в виду, что омыление может быть проведено с использованием щелочного катализатора или кислотного катализатора в состоянии, где полимер является растворенным в спирте или в растворителе вода/спирт.

В качестве щелочного катализатора, могут быть использованы, например, гидроксиды щелочного металла, такие как гидроксид калия, гидроксид натрия, метилат натрия, этилат натрия, метилат калия, и метилат лития, или алкоголяты.

Как правило, омыление предпочтительно проводят по реакции переэтерификации с использованием щелочного катализатора в присутствии безводного спиртового

растворителя с учетом скорости реакции или сокращения примесей, таких как соли жирных кислот.

[0037]

Температура реакции омыления составляет, как правило, от 20°C до 60°C. В том случае, когда температура реакции является чрезмерно низкой, скорость реакции обычно уменьшается, и эффективность реакции обычно снижается; в том случае, когда температура реакции является чрезвычайно высокой, температура реакции может превышать температуру кипения реакционного растворителя, и безопасность получения обычно снижается. В случае проведения омыления при высоком давлении с использованием колонны для омыления башенного типа непрерывного действия с высокой устойчивостью к давлению, омыление может быть проведено при более высокой температуре, например, при 80°C - 150°C, и смола на основе PVA с высокой степенью омыления может быть получена за короткий период времени даже при использовании небольшого количества катализатора омыления.

[0038]

Модифицированная смола на основе PVA, содержащая 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, может быть получена известным способом получения. Например, вышеупомянутая модифицированная смола на основе PVA может быть получена способом, описанным в заявке JP-A-2002-284818, JP-A-2004-285143, или JP-A-2006-95825.

[0039]

[Мультимерное Альдегидное Соединение (B)]

Смоляная композиция по настоящему изобретению содержит конкретное количество мультимерного альдегидного соединения (B). Мультимерное альдегидное соединение примешивают в небольшом количестве во время получения смолы на основе PVA. В настоящем изобретении, в дополнение к мультимерному альдегидному соединению, входящему в состав при получении смолы на основе PVA, мультимерное альдегидное соединение вводят дополнительно, и в соответствии с этим его содержание находится в диапазоне от $0,5 \times 10^{-4}$ до 100×10^{-4} частей по массе относительно 100 частей по массе смолы на основе PVA (A). В настоящем описании, мультимерное альдегидное соединение относится к циклическому комплексу, полученному полимеризацией двух или более ацетальдегидов.

[0040]

Примеры мультимерного альдегидного соединения (B), которое должно быть использовано в варианте осуществления настоящего изобретения, включают пара-ацетальдегид и мета-ацетальдегид. Предпочтительно, может быть использован пара-ацетальдегид как таковой, мета-ацетальдегид как таковой, или смесь пара-ацетальдегида и мета-ацетальдегида.

[0041]

Важно, что содержание мультимерного альдегидного соединения (B) в смоляной композиции варианта осуществления настоящего изобретения составляет от $0,5 \times 10^{-4}$ до

100×10^{-4} частей по массе по отношению к 100 частям по массе смолы на основе PVA (A). Как описано выше, хотя эффект настоящего изобретения не ясен, предполагают, что мультимерное альдегидное соединение (B) имеет маскирующий эффект в отношении уксусной кислоты, и, что выработка запаха (особенно, запаха уксусной кислоты) может быть предотвращено без негативного влияния на формование из расплава смолы на основе PVA (A).

[0042]

Содержание мультимерного альдегидного соединения (B) составляет предпочтительно от $0,5 \times 10^{-4}$ до 20×10^{-4} частей по массе, и особенно предпочтительно от $0,5 \times 10^{-4}$ до 10×10^{-4} частей по массе по отношению к 100 частям по массе смолы на основе PVA (A). В том случае, когда содержание мультимерного альдегидного соединения (B) является чрезмерно малым, обычно трудно получить эффект предотвращения запаха уксусной кислоты; в том случае, когда содержание мультимерного альдегидного соединения (B) является чрезмерно большим, обычно усугубляется тепловое старение смолы на основе PVA (A), и формованный продукт обычно легко окрашивается во время формования из расплава.

[0043]

Способ измерения содержания мультимерного альдегидного соединения (B) в смоляной композиции является следующим.

Сначала, приготавливают стандартный раствор для количественного определения, количество мультимерного альдегидного соединения (B) измеряют методом парофазной газовой хроматографии (равновесной газовой фазы), и результат измерения используют для количественного определения мультимерного альдегидного соединения (B), содержащегося в смоляной композиции.

(1) Приготовление стандартного раствора для количественного определения

Один (1) г мультимерного альдегидного соединения (B) собирают в тщательно промытую стеклянную измерительную колбу (100 мл) и растворяют ацетоном, и получают раствор в ацетоне, содержащий мультимерное альдегидное соединение (B) в концентрации 10000 мг/л.

Далее, раствор в ацетоне разбавляют ацетоном для приготовления нескольких типов стандартных растворов, содержащих мультимерное альдегидное соединение (B) в концентрациях от 40 мг/л до 5000 мг/л.

(2) Построение калибровочной кривой

Один (1) мкл каждого из стандартных растворов, содержащих мультимерное альдегидное соединение (B) в концентрациях от 40 мг/л до 5000 мг/л, приготовление которых приведено в разделе (1) выше, собирают во флакон для парофазного анализа, и этот флакон для парофазного анализа быстро герметизируют алюминиевой крышкой и нагревают до 120°C с превращением в пар мультимерного альдегидного соединения (B). Измеряют пик методом парофазной газовой хроматографии в условиях, показанных в Таблице 1 ниже, и строят калибровочную кривую.

(3) Измерение количества мультимерного альдегидного соединения (В) в смоляной композиции

Сто (100) мг смоляной композиции собирают в бутылочку, и эту бутылочку герметизируют алюминиевой крышкой и нагревают до 120°C с превращением в пар мультимерного альдегидного соединения (В). Измеряют пик методом парофазной газовой хроматографии в условиях, показанных в Таблице 1 ниже.

(4) Количественное определение мультимерного альдегидного соединения (В)

На основе калибровочной кривой, построение которой приведено в разделе (2) выше, определяют содержание мультимерного альдегидного соединения (В) с использованием пика, получение которого приведено в разделе (3) выше.

[0044]

[Таблица 1]

Название оборудования	Единица оборудования	Условия измерения
Устройство ввода паровой фазы	Устройство (HS)	7697A, произведено в Agilent Technologies
газовый хроматограф	Устройство (GC)	7890B, произведено в Agilent Technologies
масс-спектрометр	Устройство (MS)	5977B, произведено в Agilent Technologies
(HS-GC-MS)		(квадрупольный масс-спектрометр)
<Часть HS>	Температура (Термостат)	120°C
	Температура (петля)	130°C
	Температура (линия переноса)	130°C
	Период достижения равновесия	30 мин
	Давление заполнения петли	20 фунт/кв. дюйм → 2 фунт/кв. дюйм (psi)
	Объем петлевого дозатора	3 мл
	Встряхивание	Отсутствует
<Часть GC>	Колонка	DB-WAX 30 м × 0,25 мм × 0,25 (lochm)
	Тип газа-носителя и скорость потока	Гелий 1 мл/мин
	Температура (Термостат)	40°C (5 мин) → Скорость повышения 10°C/мин → 250°C (10 мин)

	Температура (Ввод)	200°C
	Температура (Вспомогательная линия)	Линия переноса=250°C
	Способ ввода пробы	Метод ввода пробы с делением потока
	Коэффициент деления потока	1:30
<Часть MS>	Детектор	Масс-спектрометр (электронный умножитель)
	Ионизация	Метод ионизации электронным ударом
	Диапазон сканирования	SIM (Мониторинг Избранного Иона) m/z 58 (пропаналь)
		m/z 45, 89 (пара-ацетальдегид)

[0045]

[Другие Компоненты]

Смоляная композиция по настоящему изобретению может содержать другие компоненты, такие как пластификатор, в дополнение к смоле на основе PVA (A) и мультимерному альдегидному соединению (B).

Примеры пластификатора включают: соединения, полученные присоединением этиленоксида к многоатомному спирту, такому как алифатические многоатомные спирты (например, этиленгликоль, гександиол, глицерин, триметилпропан и диглицерин); различные алкиленоксиды (например, этиленоксид, пропиленоксид и смешанный аддукт этиленоксида и пропиленоксида); сахараиды (например, сорбит, маннит, пентаэритрит, ксилит, арабинозу и рибулозу); фенольные производные, такие как бисфенол А и бисфенол S; амидные соединения, такие как N-метилпирролидон; и глюкозиды, такие как α -метил-D-глюкозид.

[0046]

Содержание пластификатора в случае использования смоляной композиции по настоящему изобретению, содержащей пластификатор, составляет предпочтительно от 0,1 до 40 частей по массе, особенно предпочтительно от 1 до 30 частей по массе, и еще более предпочтительно от 2 до 20 частей по массе, по отношению к 100 частям по массе смолы на основе PVA (A). В том случае, когда пластификатора чрезмерно мало, обычно ухудшается формуемость из расплава; в том случае, когда пластификатора чрезмерно много, обычно ухудшаются характеристики (например, газобарьерное свойство и

растворимость в воде) смолы на основе PVA.

[0047]

Примеры других компонентов включают термопластиковые смолы (например, полиэтилен, полипропилен и сложный полиэфир), душистые вещества, вспенивающие агенты, дезодоранты, удешевляющие добавки, наполнители (неорганические наполнители, такие как тальк, глина, монтмориллонит, карбонат кальция, стеклянные бусины, стекловолокно, диоксид кремния, слюда, оксид алюминия, гидроталькит, оксид титана, оксид циркония, нитрид бора или нитрид алюминия, и органические наполнители, такие как меламинформальдегидная смола), разделительные агенты, УФ-поглотители, антиоксиданты, технологические стабилизаторы, стабилизаторы устойчивости к атмосферным воздействиям, фунгициды и консерванты. Эти добавки могут быть подходящим образом смешаны.

[0048]

[Способ Получения Смоляной Композиции]

Примеры способа получения смоляной композиции по настоящему изобретению включают: (i) способ добавления мультимерного альдегидного соединения (B) к смоле на основе PVA (A); (ii) способ добавления мультимерного альдегидного соединения (B) к полимеру до омыления смолы на основе PVA (A), то есть, к полимеру, полученному в результате полимеризации компонента, содержащего, по меньшей мере, виниловый сложноэфирный мономер, и затем проведения омыления; и (iii) способ погружения смолы на основе PVA (A) в смешанный раствор мультимерного альдегидного соединения (B) и спирта. Из их числа, способ (i) предпочтителен с точки зрения регулирования содержания.

[0049]

Форма смоляной композиции по настоящему изобретению представляет собой, как правило, столбчатую форму (гранульную форму) или порошковую форму. Поскольку смолу на основе PVA (A) получают в порошковой форме, то предпочтительно плавить и пластифицировать ее совместно с мультимерным альдегидным соединением (B) с получением цилиндрической формы в виде гранулы исходного материала.

Гранулы исходного материала, как правило, используют в качестве исходных материалов для различных типов формования из расплава. Что касается формы, то диаметр имеет значение, как правило, от 0,5 мм до 4 мм, предпочтительно от 1 мм до 3 мм, и особенно предпочтительно от 1,5 мм до 2,5 мм. Длина составляет, как правило, от 0,5 мм до 4 мм, предпочтительно от 1 мм до 3 мм, и особенно предпочтительно от 1,5 мм до 2,5 мм.

[0050]

Для изготовления смоляной композиции по настоящему изобретению в виде гранул исходного материала, предпочтительно использовать экструдер.

В качестве экструдера, может быть использован одношнековый экструдер или двухшнековый экструдер. Двухшнековый экструдер предпочтителен тем, что достаточное пластифицирование может быть получено при подходящей сдвиговой деформации.

Значение L/D (длина шнека/диаметр шнека) для такого экструдера имеет величину, как правило, от 10 до 80, предпочтительно от 15 до 70, и особенно предпочтительно от 20 до 60. В том случае, когда L/D является чрезмерно малым, пластифицирование обычно является недостаточным, что делает выдавливание нестабильным; в том случае, когда L/D является чрезмерно большим, температура смоляной композиции обычно является слишком высокой из-за теплоты, вырабатываемой при чрезмерной сдвиговой деформации, что, как правило, обуславливает ухудшение смоляной композиции.

[0051]

Скорость вращения шнека в экструдере находится, как правило, в диапазоне от 10 оборотов в минуту (rpm) до 1000 rpm, предпочтительно от 30 rpm до 700 rpm, и особенно предпочтительно от 50 rpm до 500 rpm. В том случае, когда скорость вращения является чрезмерно малой, выдавливание материала из экструдера обычно является нестабильным; в том случае, когда скорость вращения является чрезмерно большой, смоляная композиция обычно претерпевает ухудшение из-за теплоты, вырабатываемой при чрезмерной сдвиговой деформации.

[0052] Температура смоляной композиции в экструдере, как правило, не может быть определена и зависит от количества, которое необходимо перерабатывать, и, как правило, находится в диапазоне от 140°C до 280°C, предпочтительно от 150°C до 260°C, и особенно предпочтительно от 170°C до 240°C.

В том случае, когда температура является чрезмерно высокой, смола на основе PVA (A) обычно подвергается тепловому старению и легко окрашивается; в том случае, когда температура смолы является чрезмерно низкой, вязкость смолы обычно является высокой, к экструдеру обычно прикладывается нагрузка, или смола на основе PVA (A) обычно не плавится в достаточной мере.

Способ корректировки температуры смолы особым образом не ограничивается. Как правило, используют способ надлежащей установки температуры корпуса экструдера или способ регулирования числа оборотов шнека в экструдере.

[0053]

Примеры способа для дальнейшего формования из расплава гранул исходного материала с использованием смоляной композиции по настоящему изобретению, получении которой описано выше, включают способ экструзионного формования (экструдирование через плоско-щелевой мундштук, экструдирование с накачкой, формование раздувом, формование из расплава, или экструдирование профилированных изделий), и способ литьевого формования под давлением. Различные формованные изделия, такие как пленки, листы, контейнеры (бутылки или резервуары), волокна, стержни, или трубки, могут быть изготовлены формованием из расплава, в частности, экструзионным формованием из расплава, гранул исходного материала с использованием смоляной композиции по настоящему изобретению. Пленки и листы в качестве формованных продуктов смоляной композиции при этом могут быть использованы для различных применений так, как они есть. Обычно для дополнительного повышения

прочности или для обеспечения других функций, может быть получен ламинат (слоистый материал) в результате ламинирования (наслаивания) с другим материалом-основой.

[0054]

Примеры формованного продукта, полученного формованием из расплава смоляной композиции по настоящему изобретению, включают формованные изделия, имеющие различные формы, такие как пленки, листы, трубы, диски, кольца, пакеты, бутылки и волокна. В частности, он полезен в качестве различных упаковочных материалов для электронных деталей, пищевых продуктов, напитков (кофейных капсул), косметических продуктов, фармацевтических препаратов, агрохимических средств, и промышленных химикатов, водорастворимых стержней, и филаментных нитей для изготовления термопластичных добавок.

[0055]

Смоляная композиция по настоящему изобретению может обеспечивать предотвращение запаха уксусной кислоты, вырабатываемого в ходе дегазирования во время формования из расплава смоляной композиции и в зоне выпускного отверстия экструдера при получении гранул исходного материала или формованных изделий, которые описаны выше. Таким образом, запах уксусной кислоты от полученных гранул или формованных изделий может быть устранен.

Примеры

[0056]

В дальнейшем в данном документе, хотя настоящее изобретение продемонстрировано далее более конкретно на Примерах, настоящее изобретение не ограничивается нижеприведенными Примерами, если они не выходят за рамки существа настоящего изобретения.

«Часть» и «%» в Примерах и Сравнительных Примерах даны в расчете на массу.

Степень омыления и средневязкостная степень полимеризации смолы на основе PVA (A) в нижеприведенных Примерах и Сравнительных Примерах измерены согласно методам, описанным выше.

[0057]

Пример 1

[Получение Смоляной Композиции 1]

Немодифицированный PVA получают обычно применяемым способом. Полученный PVA имеет степень омыления 73% мольн. и средневязкостную степень полимеризации 550. К 100 частям полученного немодифицированного PVA, добавляют 0,005 части пара-ацетальдегида с получением смоляной композиции 1.

[0058]

[Способ Измерения Содержания Мультимерного Альдегидного Соединения (B)]

Для смоляной композиции 1, получение которой описано выше, измеряют содержание пара-ацетальдегида. Результаты показаны в Таблице 3.

(1) Получение стандартного раствора для количественного определения

Один (1) г пара-ацетальдегида собирают в тщательно промытую стеклянную измерительную колбу (100 мл) и растворяют ацетоном, и получают раствор в ацетоне, содержащий пара-ацетальдегид в концентрации 10000 мг/л.

Далее, раствор в ацетоне разбавляют ацетоном для приготовления нескольких типов стандартных растворов, содержащих пара-ацетальдегид в концентрациях от 40 мг/л до 5000 мг/л.

(2) Построение калибровочной кривой

Один (1) мкл каждого из стандартных растворов, содержащих пара-ацетальдегид в концентрациях от 40 мг/л до 5000 мг/л, приготовление которых приведено в разделе (1) выше, собирают во флакон для парофазного анализа, и этот флакон для парофазного анализа быстро герметизируют алюминиевой крышкой и нагревают до 120°C с превращением пара-ацетальдегида в пар. Измеряют пик методом парофазной газовой хроматографии в условиях, показанных в Таблице 2 ниже, и строят калибровочную кривую.

(3) Измерение количества пара-ацетальдегида в смоляной композиции 1

Сто (100) мг смоляной композиции 1 собирают в бутылочку, и эту бутылочку герметизируют алюминиевой крышкой и нагревают до 120°C с превращением пара-ацетальдегида в пар. Измеряют пик методом парофазной газовой хроматографии в условиях, показанных в Таблице 2 ниже.

(4) Количественное определение пара-ацетальдегида

На основе калибровочной кривой, построение которой приведено в разделе (2) выше, определяют содержание пара-ацетальдегида с использованием пика, получение которого приведено в разделе (3) выше.

[0059]

[Таблица 2]

Название оборудования	Единица оборудования	Условия измерения
Устройство ввода паровой фазы	Устройство (HS)	7697A, произведено в Agilent Technologies
газовый хроматограф	Устройство (GC)	7890B, произведено в Agilent Technologies
масс-спектрометр	Устройство (MS)	5977B, произведено в Agilent Technologies
(HS-GC-MS)		(квадрупольный масс-спектрометр)
<Часть HS>	Температура (Термостат)	120°C
	Температура (петля)	130°C
	Температура (линия переноса)	130°C
	Период достижения равновесия	30 мин

	Давление заполнения петли	20 фунт/кв. дюйм → 2 фунт/кв. дюйм (psi)
	Объем петлевого дозатора	3 мл
	Встряхивание	Отсутствует
<Часть GC>	Колонка	DB-WAX 30 м × 0,25 мм × 0,25 (lochm)
	Тип газа-носителя и скорость потока	Гелий 1 мл/мин
	Температура (Термостат)	40°C (5 мин) → Скорость повышения 10°C/мин → 250°C (10 мин)
	Температура (Ввод)	200°C
	Температура (Вспомогательная линия)	Линия переноса=250°C
	Способ ввода пробы	Метод ввода пробы с делением потока
	Коэффициент деления потока	1:30
<Часть MS>	Детектор	Масс-спектрометр (электронный умножитель)
	Ионизация	Метод ионизации электронным ударом
	Диапазон сканирования	SIM (Мониторинг Избранного Иона) m/z 58 (пропаналь)
		m/z 45, 89 (пара-ацетальдегид)

[0060]

[Оценивание Запаха Уксусной Кислоты]

Далее, для смоляной композиции 1, оценивают запах нижеприведенным способом с использованием пластографа (датчика небольшого крутящего момента, сообщаемого экструдером-смесителем), произведенного в Brabender GmbH & Co KG.

Пятьдесят пять (55) г смоляной композиции 1 взвешивают, взвешенную смоляную композицию 1 загружают в пластограф, который заранее нагревают до 200°C, при скорости вращения пластикатора 20 оборотов в минуту (rpm) за 90 секунд, и впускное отверстие для образца закрывают специальной крышкой. После загрузки образца, смесь

пластифицируют при 200°C и 50 грм в течение 2 минут. После этого, пластикатор останавливают, и впускное отверстие для образца открывают. В этот момент времени, пять экспертов подтверждают присутствие или отсутствие запаха уксусной кислоты (уксуснокислого запаха) из впускного отверстия для образца и оценивают согласно следующим критериям. Результаты показаны в Таблице 3.

<Критерии Оценки Запаха Уксусной Кислоты>

Три или более из пяти экспертов не чувствуют запах уксусной кислоты: А

Три или более из пяти экспертов чувствуют запах уксусной кислоты: В

[0061]

Пример 2

[Получение Смоляной Композиции 2]

Немодифицированный PVA получают обычно применяемым способом. Полученный PVA имеет степень омыления 78% мольн. и средневязкостную степень полимеризации 550. К 100 частям полученного немодифицированного PVA, добавляют 0,005 части пара-ацетальдегида с получением смоляной композиции 2.

[0062]

[Способ Измерения Содержания Мультимерного Альдегидного Соединения (В)]

Для смоляной композиции 2, измеряют содержание пара-ацетальдегида и оценивают запах уксусной кислоты, как в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 3.

[0063]

Пример 3

[Получение Смоляной Композиции 3]

В реактор, оснащенный обратным холодильником, капельным устройством, и мешалкой, загружают 280 частей винилацетата (40% от всего количества используют в исходной загрузке), 185,5 частей метанола и 35,36 частей 3,4-диацетокси-1-бутена (40% от всего количества используют в исходной загрузке), в реакторе осуществляют перемешивание, температуру повышают в потоке азота с достижением температуры кипения, и затем добавляют 0,093 части ацетилпероксида для инициирования полимеризации.

Затем, по истечении 0,75 часа после начала полимеризации, 420 частей винилацетата и 53,04 частей 3,4-диацетокси-1-бутена добавляют по каплям при постоянной скорости в течение 12,5 часов. Когда степень полимеризации винилацетата достигает 98%, к тому добавляют мета-динитробензол в заданном количестве для прерывания полимеризации. После этого, с применением перегонки для подачи метального пара, удаляют непрореагировавший винилацетатный мономер из системы, в результате чего получают метанольный раствор сополимера.

[0064]

Затем, вышеупомянутый раствор разбавляют метанолом и корректируют концентрацию, доводя содержание твердого вещества до 50%, и этот метанольный раствор загружают в пластикатор. Температуру раствора поддерживают на уровне 35°C, и

добавляют метанольный раствор гидроксида натрия, имеющего концентрацию натрия 2%, в количестве 4,1 ммоль относительно 1 моль (общее количество) винилацетатных структурных звеньев и 3,4-диацетокси-1-бутеновых структурных звеньев в сополимере, тем самым осуществляя омыление. В ходе протекания омыления, омыленный продукт осаждается и приобретает форму частиц. С этого момента - заданного момента времени, добавляют для нейтрализации уксусную кислоту в количестве, соответствующем 1,0 эквиваленту гидроксида натрия. Омыленный продукт отфильтровывают, тщательно промывают метанолом и сушат в сушильной камере с горячим воздухом с получением модифицированной смолы на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи.

[0065]

Степень омыления полученной модифицированной смолы на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, анализируется по расходу щелочи, требуемой для гидролиза остаточных винилацетатных и 3,4-диацетокси-1-бутеновых структурных звеньев в смоле, и, как обнаружено, составляет 86% мольн. Средневязкостная степень полимеризации анализируется согласно стандарту JIS K6726, и, как выявлено, составляет 450.

Содержание 1,2-диольного структурного звена, представленного вышеупомянутой формулой (1), вычисляется в расчете на интегрированное значение, определяемое методом ¹H-ЯМР (протонный ЯМР, 300 МГц, раствор d₆-DMSO, вещество внутреннего стандарта: тетраметилсилан, 50°C), и, как выявлено, составляет 6% мольн.

[0066]

К 100 частям модифицированной смолы на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, получение которой описано выше, добавляют 0,005 части пара-ацетальдегида с получением смоляной композиции 3.

[0067]

Для смоляной композиции 3, измеряют содержание пара-ацетальдегида и оценивают запах уксусной кислоты, как в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 3.

[0068]

Пример 4

[Получение Смоляной Композиции 4]

Немодифицированный PVA получают обычно применяемым способом. Полученный PVA имеет степень омыления 88% мольн. и средневязкостную степень полимеризации 550. К 100 частям полученного немодифицированного PVA, добавляют 0,005 части пара-ацетальдегида с получением смоляной композиции 4.

[0069]

Для смоляной композиции 4, измеряют содержание пара-ацетальдегида и оценивают запах уксусной кислоты, как в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 3.

[0070]

Пример 5

[Получение Смоляной Композиции 5]

В реактор, оснащенный обратным холодильником, капельным устройством, и мешалкой, загружают 280 частей винилацетата (40% от всего количества используют в исходной загрузке), 185,5 частей метанола и 35,36 частей 3,4-диацетокси-1-бутена (40% от всего количества используют в исходной загрузке), в реакторе осуществляют перемешивание, температуру повышают в потоке азота с достижением температуры кипения, и затем добавляют 0,093 части ацетилпероксида для инициирования полимеризации.

Затем, по истечении 0,75 часа после начала полимеризации, 420 частей винилацетата и 53,04 частей 3,4-диацетокси-1-бутена добавляют по каплям при постоянной скорости в течение 12,5 часов. Когда степень полимеризации винилацетата достигает 98%, к тому добавляют мета-динитробензол в заданном количестве для прерывания полимеризации. После этого, с применением перегонки для подачи метального пара, удаляют непрореагировавший винилацетатный мономер из системы, в результате чего получают метанольный раствор сополимера.

[0071]

Затем, вышеупомянутый раствор разбавляют метанолом и корректируют концентрацию, доводя содержание твердого вещества до 50%, и этот метанольный раствор загружают в пластикатор. Температуру раствора поддерживают на уровне 35°C, и добавляют метанольный раствор гидроксида натрия, имеющего концентрацию натрия 2%, в количестве 4,3 ммоль относительно 1 моль (общее количество) винилацетатных структурных звеньев и 3,4-диацетокси-1-бутеновых структурных звеньев в сополимере, тем самым осуществляя омыление. В ходе протекания омыления, омыленный продукт осаждается и приобретает форму частиц. В этот момент времени, дополнительно добавляют метанольный раствор гидроксида натрия, имеющий концентрацию натрия 2%, в количестве 8 ммоль относительно 1 моль (общее количество) винилацетатных структурных звеньев и 3,4-диацетокси-1-бутеновых структурных звеньев, тем самым осуществляя омыление.

После этого, добавляют для нейтрализации уксусную кислоту в количестве, соответствующем 0,8 эквивалента гидроксида натрия. Омыленный продукт отфильтровывают, тщательно промывают метанолом и сушат в сушильной камере с горячим воздухом с получением модифицированной смолы на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи.

[0072]

Степень омыления полученной модифицированной смолы на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, анализируется по расходованию щелочи, требуемой для гидролиза остаточных винилацетатных и 3,4-диацетокси-1-бутеновых структурных звеньев в смоле, и, как обнаруживается, составляет 99,2% мольн. Средневязкостная степень полимеризации анализируется согласно стандарту JIS K6726, и, как выявляется, составляет 450.

Содержание 1,2-диольного структурного звена, представленного вышеупомянутой формулой (1), вычисляется в расчете на интегрированное значение, определяемое методом ^1H -ЯМР (протонный ЯМР, 300 МГц, раствор d_6 -DMSO, вещество внутреннего стандарта: тетраметилсилан, 50°C), и, как выявляется, составляет 6% мольн.

[0073]

К 100 частям модифицированной смолы на основе PVA, содержащей 1,2-диольное структурное звено в боковой цепи, получение которой описано выше, добавляют 0,005 части пара-ацетальдегида с получением смоляной композиции 5.

[0074]

Для смоляной композиции 5, измеряют содержание пара-ацетальдегида и оценивают запах уксусной кислоты, как в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 3.

[0075]

Сравнительный Пример 1

Получение проводят способом, аналогичным Примеру 1, за исключением того, что используют только немодифицированный PVA (степень омыления 73% мольн., средневязкостная степень полимеризации 550), и не добавляют пара-ацетальдегид.

Для немодифицированного PVA, измеряют содержание пара-ацетальдегида и оценивают запах уксусной кислоты, как в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 3.

[0076]

Сравнительный Пример 2

Смоляную композицию 6 получают таким же способом, как и в Примере 1, за исключением того, что добавляют 0,002 части пропаналя вместо 0,005 части пара-ацетальдегида.

Для полученной смоляной композиции 6, измеряют содержание пропаналя и оценивают запах уксусной кислоты, как в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 3. В Сравнительном Примере 2, получение стандартного раствора и построение калибровочной кривой, что описано в разделе [Способ Измерения Содержания Мультимерного Альдегидного Соединения (B)] в Примере 1, проводят с использованием пропаналя вместо пара-ацетальдегида. Результаты показаны в Таблице 3.

[0077]

Ссылочный Пример 1

К 100 частям омыленного этилен-винилацетатного сополимера (содержание этиленового структурного звена 32% мольн., степень омыления 99,9%), добавляют 0,005 части пара-ацетальдегида с получением смоляной композиции 7.

Для полученной смоляной композиции 7, измеряют содержание пара-ацетальдегида и оценивают запах уксусной кислоты, как в Примере 1. Результаты показаны в Таблице 3.

[Таблица 3]

	Смола на основе PVA (A)	Мультимерное альдегидное соединение	Оценивание
--	-------------------------	-------------------------------------	------------

				(B)		
	Степень омыления (% мольн.)	Степень полимеризации	Степень модификации (% мольн.)	Тип	Содержание (часть) альдегидного соединения относительно 100 частей смолы на основе PVA (A)	Запах уксусной Кислоты
Пример 1	73	550	Немодифицированный	Пара-ацетальдегид		
Пример 2	78	550	Немодифицированный	Пара-ацетальдегид		
Пример 3	86	450	6	Пара-ацетальдегид		
Пример 4	88	550	Немодифицированный	Пара-ацетальдегид		
Пример 5	99,2	450	6	Пара-ацетальдегид		
Сравнительный Пример 1	73	550	Немодифицированный	Пара-ацетальдегид		
Сравнительный Пример 2	73	550	Немодифицированный	Пропаналь		
Ссылочн	99,9	-	Содержание	Пара-		

ый Пример 1 (EVOH)			Этилена 32% мольн.	ацетальд егид		
-----------------------------	--	--	-----------------------	------------------	--	--

[0079]

Смоляные композиции Примеров 1-5, содержащие мультимерное альдегидное соединение (B) в количестве, заданном в настоящем изобретении, не имеют запаха уксусной кислоты. С другой стороны, смоляная композиция в Сравнительном Примере 1, содержащая мультимерное альдегидное соединение (B) в очень малом количестве (обнаружено, но не определено количественно), имеет запах уксусной кислоты, и смоляная композиция в Сравнительном Примере 2, не содержащая мультимерное альдегидное соединение (B), но содержащая пропаналь, также имеет запах уксусной кислоты.

В смоляной композиции в Ссылочном Примере 1, где используется EVOH, отсутствует запах уксусной кислоты даже в том случае, когда количество мультимерного альдегидного соединения (B) является очень малым.

[0080]

Хотя настоящее изобретение описано подробно со ссылкой на конкретные варианты осуществления, специалистам в данной области будет ясно, что различные изменения и модификации могут быть выполнены без отступления от существа и объема настоящего изобретения. Настоящая заявка основана на японской патентной заявке (2017-172434), поданной 7 сентября 2017 г., содержание которой включено в данный документ посредством ссылки.

Промышленная Применимость

[0081]

В смоляной композиции по настоящему изобретению, запах уксусной кислоты, вырабатываемый при дегазировании во время формования из расплава смолы на основе PVA и в зоне выпускного отверстия экструдера, снижен, и запах уксусной кислоты формованного продукта также устранен. Таким образом, смоляная композиция по настоящему изобретению является полезной в качестве сырья для различных упаковочных материалов для электронных деталей, пищевых продуктов, напитков, косметических средств, фармацевтических препаратов, агрохимических средств, и промышленных химикатов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Смоляная композиция, содержащая:

смолу на основе поливинилового спирта (А); и мультимерное альдегидное соединение (В), где содержание мультимерного альдегидного соединения (В) составляет от $0,5 \times 10^{-4}$ до 100×10^{-4} частей по массе по отношению к 100 частям по массе смолы на основе поливинилового спирта (А).

2. Смоляная композиция по п. 1, где смола на основе поливинилового спирта (А) представляет собой смолу на основе поливинилового спирта для формования из расплава (А1).

3. Смоляная композиция по п. 1 или 2, где средневязкостная степень полимеризации смолы на основе поливинилового спирта (А) составляет от 200 до 800.

4. Смоляная композиция по любому из п.п. 1-3, где степень омыления смолы на основе поливинилового спирта (А) составляет от 60% мольн. до 100% мольн.

5. Смоляная композиция по любому из п.п. 1-3, где мультимерное альдегидное соединение (В) представляет собой пара-ацетальдегид.

По доверенности