

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

公告本 762988

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95132226

※申請日期：95年08月31日

※IPC分類：B32B ^(2006.01) 29/30 . 29/32 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 氣體障壁性層合薄膜
(英)

C08J 7/04 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 三菱樹脂股份有限公司

(英) MITSUBISHI PLASTICS, INC.

代表人：(中) 1. 神尾章

(英) 1. KANO, AKIRA

地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內二丁目五番二號

(英) 5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1. 姓名：(中) 大川原千春

(英) OKAWARA, CHIHARU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 吉田重信

(英) YOSHIDA, SHIGENOBU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 蜂須賀亨

(英) HACHISUKA, TOORU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4. 姓名：(中) 竹村元良

(英) TAKEMURA, MOTOYOSHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/08/31 ; 2005-250609 有主張優先權
2. 日本 ; 2006/03/31 ; 2006-097222 有主張優先權
3. 日本 ; 2006/08/02 ; 2006-210823 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：氣體障壁性層合薄膜

本發明係提供一種在工業上容易塗覆，即使沒有進行高溫加熱處理亦發現有優異的氣體障壁性，可維持優異的氣體障壁性，且自製造後仍具有高氣體障壁性，具有優異的耐熱水性、耐印刷性之薄膜。

本發明之氣體障壁性層合薄膜，其特徵為具有在至少一面基材薄膜上所形成的無機薄膜面上塗覆（1）含有（a）聚乙烯醇、（b）乙烯·不飽和羧酸共聚物、及（c）無機粒子之水性分散液、（2）含有（b）乙烯·不飽和羧酸共聚物、（c）無機粒子及/或（d）交聯劑之水性分散液、或（3）含有（a）聚乙烯醇、（b）乙烯·不飽和羧酸共聚物、（c）無機粒子、及（d）交聯劑之水性分散液所成的樹脂層，及其製造方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

- 七、指定代表圖：
（一）、本案指定代表圖為：無
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

- 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種適合使用於作為各種包裝材料等、氣體障壁性優異的層合薄膜、層合體及其製造方法。

【先前技術】

自古以來，以塑膠薄膜作為基材，在其表面上形成有氧化矽、氧化鋁、氧化鎂等之無機薄膜的氣體障壁性塑膠薄膜，廣泛利用於必須遮斷水蒸氣或氧氣等之各種氣體的物品、例如為防止食品或工業用品及醫藥品等變質時之包裝。另外，有關該氣體障壁性塑膠薄膜，除包裝用途外，近年來著重於液晶顯示元件、太陽電池、電磁波護罩、觸控板、EL用基板、濾色器等使用的透明導電片或真空斷熱材料之新用途。

有關形成該無機薄膜所成的氣體障壁性塑膠薄膜，以防止氣體障壁性降低或更為提高氣體障壁性為目的時，進行各種檢討改良，例如在陶瓷之蒸熔層面上塗覆聚乙烯醇、與乙烯·不飽和羧酸共聚物的水性分散液之方法（參照專利文獻 1）、在無機材料之蒸熔膜上層合由含有聚乙烯醇與聚羧酸或其部分中和物之混合物所形成的耐水性薄膜之複合蒸熔薄膜（參照專利文獻 2）、及在金屬氧化物蒸熔塑膠薄膜之蒸熔面上塗覆金屬氧化物溶膠、且再於該塗覆層上層合密封層之層合構造體（參照專利文獻 3），以及在蒸熔面上設置聚乙烯醇之塗覆層的方法（參照專利

(2)

文獻 4) ，在蒸熔面上塗覆乙烯・不飽和羧酸共聚物之水性分散體的方法（參照專利文獻 5）等。

然而，於上述方法或薄膜等中，雖可使氣體障壁性經某種程度的改善，惟例如就沒有進行高溫長時間之加熱處理時沒有發現具氣體障壁性而言，或在沸騰處理或蒸餾處理等典型的嚴苛熱水處理條件下之氣體障壁性，或黏合強度或機械強度、在無機薄膜面上印刷後之氣體障壁性（耐印刷性）仍不充分，而且對高速照相凹版塗覆等而言之適性仍不充分，故企求改善。

專利文獻 1: 日本特開 2003-49035 號公報

專利文獻 2: 日本特開平 8-39716 號公報

專利文獻 3: 日本特開平 5-9317 號公報

專利文獻 4: 日本特開 2000-185375 號公報

專利文獻 5: 日本特開 2002-361777 號公報

【發明內容】

本發明之課題係提供一種可維持優異的氣體障壁性、製造後具有高的氣體障壁性、且具有優異的耐熱水性之薄膜。

另外，本發明之課題係提供一種於工業上容易塗覆，製造後具有高的氣體障壁性、且具有優異的耐熱水性之層合薄膜。

此外，本發明之課題係提供一種於工業上容易塗覆，即使沒有進行高溫加熱處理時亦發現具有優異的氣體障壁

(3)

性，且於製造後仍具有高的氣體障壁性，與具有優異的耐熱水性、耐印刷性之薄膜。

換言之，本發明係有關

(1) 一種具有在至少一面基材薄膜上所形成的無機薄膜面上塗覆含有 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和共聚物、及 (c) 無機粒子之水性分散液所成的樹脂層之氣體障壁性層合薄膜 (以下稱為「第 1 發明」)。

(2) 一種具有在至少一面基材薄膜上所形成的無機薄膜面上塗覆含有 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、與至少一種選自 (c) 無機粒子及 (d) 交聯劑之水性分散液所成的樹脂層之氣體障壁性層合薄膜 (以下稱為「第 2 發明」)。

(3) 一種具有在至少一面基材薄膜上所形成的無機薄膜面上塗覆含有 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 無機粒子、及 (d) 聯劑之水性分散液所成的樹脂層之氣體障壁性層合薄膜 (以下稱為「第 3 發明」)。

(4) 如上述 (1) 或 (3) 之各氣體障壁性層合薄膜的製造方法 (以下稱為「第 4 發明」)。

[發明效果]

第 1 發明係藉由可維持優異的氣體障壁性，於製造後具有高的氣體障壁性，且具有優異的耐熱水性，提供一種例如沸騰後之氣體障壁性、黏合強度優異，且機械強度、

(4)

特別是易裂性優異的氣體障壁性層合薄膜。

第 2 發明係藉由工業上容易塗覆，於製造後具有高的氣體障壁性，且具有優異的耐熱水性，提供一種例如沸騰後之氣體障壁性、黏合強度優異，且易裂性等機械強度優異的氣體障壁性層合薄膜。

此外，第 3 發明係藉由容易進行高速照相凹版塗覆等之工業上塗覆，即使在沒有進行高溫加熱處理下亦發現具有優異的氣體障壁性，以及於製造後具有高的氣體障壁性，且耐印刷性優異，具有優異的耐熱水性，提供一種於沸騰後或蒸餾後之氣體障壁性、黏合強度優異的氣體障壁性層合薄膜。

[爲實施發明之最佳形態]

於下述中，詳細說明本發明。

第 1~3 發明（以下稱爲「本發明」）之各氣體障壁性層合薄膜的基材，以熱可塑性高分子薄膜較佳，其原料只要是一般的包裝材料所使用的樹脂即可，沒有特別的限制。具體而言，例如乙烯、丙烯、丁烯等之均聚物或共聚物等之聚烯烴、環狀聚烯烴等之非晶質聚烯烴、聚對酞酸乙二酯、聚乙烯-2,6-萘酸酯等之聚酯、耐龍 6、耐龍 66、耐龍 12、共聚合耐龍等之聚醯胺、聚乙烯醇、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物部分水解物（EVOH）、聚醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚砜、聚醚砜、聚醚醯酮、聚碳酸酯、聚乙烯基丁縮醛、聚丙烯酸酯、氟系樹脂、丙烯酸酯樹脂、生物分解

(5)

性樹脂等。於此等之中，就薄膜強度、成本等而言以聚酯、聚醯胺、聚乙烯醇等較佳。

另外，上述基材薄膜中可含有習知的添加劑，例如抗靜電劑、光線遮斷劑、紫外線吸收劑、可塑劑、平滑劑、填充物、著色劑、安定劑、潤滑劑，交聯劑、抗黏連劑、抗氧化劑等。

作為基材薄膜所使用的熱可塑性高分子薄膜，係為使用上述原料所形成者、惟使用作為基材時，可以為未延伸、亦可以為經延伸者。另外，亦可與其他的塑膠基材層合。該基材薄膜可藉由習知的方法製造，例如使原料樹脂藉由押出機熔融，且藉由環狀塑模或 T 塑模押出、急冷等之方法實質上可製得沒有以無定型配向的未延伸薄膜。使該未延伸薄膜藉由一軸延伸、拉幅器式逐次二軸延伸、拉幅器式同時二軸延伸、管式同時二軸延伸等之習知方法，藉由朝薄膜之流動方向（縱軸）及 / 或與薄膜之流動方向垂直的（橫軸）方向延伸，可製造至少朝一軸方向延伸的薄膜。

基材薄膜之厚度，就作為本發明之氣體障壁性層合薄膜的基材之機械強度、可撓性、透明性等而言，視其用途而定通常選自 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ ，較佳者為 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 之範圍，亦包含厚度大的薄片狀者。此外，有關薄膜之寬度或長度，沒有特別的限制，可視適當用途予以選擇。

而且，於上述基材薄膜上為提高與無機薄膜之密接性時，以塗覆增黏塗層較佳。增黏塗層可單獨或 2 種以上組

合使用溶劑性或水性聚酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、乙烯醇樹脂、乙烯乙醇樹脂、乙烯基改性樹脂、含噁唑啉基之樹脂、含碳化二亞胺基之樹脂、含環氧基之樹脂、含異氰酸酯基之樹脂、含烷氧基之樹脂、改性苯乙烯樹脂、改性矽樹脂及烷基鈦酸酯等。其中，就密接性、耐水性而言，以至少一種選自聚酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、含噁唑啉基之樹脂、含碳化二亞胺基之樹脂、含環氧基之樹脂、含異氰酸酯基之樹脂及此等之共聚物較佳，另外，以組合 1 種以上聚酯樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、與 1 種以上含噁唑啉基之樹脂、含碳化二亞胺基之樹脂、含環氧基之樹脂、含異氰酸酯基之樹脂更佳。

增黏塗層之厚度以 $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ 較佳、以 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 更佳。在上述範圍內時，平滑性良好，藉由增黏塗層本身之內部應力，幾乎無法自基材薄膜剝離，且可保持均勻的厚度較佳。

另外，為改善增黏塗覆劑對基材薄膜之塗覆性、黏合性時，亦可在增黏塗覆劑塗覆前實施一般的化學處理、放電處理等之表面處理。

構成在至少一面之基材薄膜上所形成無機薄膜的無機物質，例如矽、鋁、鎂、鋅、錫、鎳、鈦，烴等，或此等之氧化物、碳化物、氮化物或此等之混合物，較佳者以氧化矽、氧化鋁、烴（例如類似鑽石之碳等的烴為主體之物質）。特別是就可安定地維持高的氣體障壁性而言，以氧

98年7月6日修(更)正替換頁

化矽或氧化鋁較佳。

無機薄膜之形成方法，可使用蒸熔法、塗覆法等之任何方法，惟就可得氣體障壁性高的均勻薄膜而言，以蒸熔法較佳。該蒸熔法包含真空蒸熔法、離子分佈法、濺射法等之 PVD（物理氣相蒸熔）、CVD（化學氣相蒸熔）等之方法。

一般而言，無機薄膜之厚度為 0.1~500nm、較佳者為 0.5~40nm。在上述範圍內時，可得充分的氣體障壁性，且在無機薄膜上不會產生龜裂或剝離情形、透明性亦優異。

上述無機薄膜上所設置的樹脂層，係塗覆「含有（a）聚乙烯醇、（b）乙烯·不飽和羧酸共聚物、及（c）無機粒子之水性分散液」（以下稱為「本發明之水性分散液 1」）、「至少含有一種（b）乙烯·不飽和羧酸共聚物、（c）無機粒子及/或（d）交聯劑之水性分散液」（以下稱為「本發明之水性分散液 2」）、或「含有（a）聚乙烯醇、（b）乙烯·不飽和羧酸共聚物、（c）無機粒子、及（d）交聯劑之水性分散液」（以下稱為「本發明之水性分散液 3」）（以上總稱為「本發明之水性（分散）液」）所成。有關本發明之水性（分散）液及塗覆該水性（分散）液所成的樹脂層，於下述中說明。

有關第 1 發明

本發明之水性分散液 1，係含有（a）聚乙烯醇、

(8)

(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、及 (c) 無機粒子。

(a) 聚乙烯醇 (PVA)

聚乙烯醇可以習知的方法製得，通常可使醋酸乙烯酯之聚合物藉由皂化製得。可使用皂化度為 80% 以上者，就氣體障壁性而言較佳者為 90% 以上，更佳者為 95% 以上，最佳者為 98% 以上。

其平均聚合度通常為 200~3500，就氣體障壁性、強度、塗覆性而言，較佳者為 300~2000、更佳者為 500~1500。而且，聚乙烯醇可使用使 40% 以下之比例的乙烯共聚者，亦可使用使羧基等進行改性者。皂化度、平均聚合度可以 JIS 6726 (聚乙烯醇試驗方法) 為基準測定。

聚乙烯醇之水性液，例如使聚乙烯醇樹脂在常溫水中攪拌且供應、昇溫，在 80~95℃ 下攪拌 30~60 分鐘予以調製。

(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物

乙烯·不飽和羧酸共聚物，有乙烯、與丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、富馬酸、馬來酸、衣康酸、馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸酐、衣康酸酐等之不飽和羧酸的共聚物，其中就泛用性而言以乙烯與丙烯酸或甲基丙烯酸之共聚物較佳。該乙烯-不飽和羧酸共聚物亦可包含任意其他的單體。

乙烯·不飽和羧酸共聚物中乙烯成分，就泛用性、柔

(9)

軟性而言較佳者為 65~90 質量%、更佳者為 70~85 質量%，不飽和羧酸成分以 10~35 質量%較佳、更佳者為 15~30 質量%。上述乙烯·不飽和羧酸共聚物以 JIS K 7210（塑膠-熱可塑性塑膠之熔融容量流動速度及熔融體積流動速度之試驗方法）所規定的在 190℃、2.16kg 荷重之熔融流動速度（MFR），就薄膜之耐彎曲性而言以 30~2000g/10 分較佳、以 60~1500g/10 分更佳、以 80~1200g/10 分最佳。數平均分子量以 2000~250000 之範圍較佳。

上述乙烯·不飽和羧酸共聚物中亦可包含的其他單體成分，例如來自醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丁酯、馬來酸二甲酯、馬來酸二乙酯等之不飽和羧酸酯、一氧化碳、二氧化硫等，此等之單體成分可含有 0~50 質量%之比例。該乙烯·不飽和羧酸共聚物可藉由習知的方法、例如高溫、高壓下之游離基聚合等之方法製得。

於本發明中，就氣體障壁性、層間密接性等而言，上述乙烯·不飽和羧酸共聚物以含有其中和物較佳，該乙烯·不飽和羧酸共聚物之中和度，就氣體障壁性而言以 10~100%較佳，以 20~100%更佳，以 40~100%最佳。而且，中和度可藉由下述之式求取。

(10)

$$\text{中和度} = (A/B) \times 100(\%)$$

A: 1g 經中和的乙烯·不飽和羧酸共聚物中經中和的羧基之莫耳數

B: 1g 中和前之乙烯·不飽和羧酸共聚物中羧基的莫耳數

為水性分散液時，可簡單地求得上述 A 為（溶劑中之金屬離子數）×（該金屬離子之價數），B 為中和前乙烯·不飽和羧酸共聚物之羧基數。

乙烯·不飽和羧酸共聚物之部分中和物，就對聚乙烯醇或無機粒子之影響而言以乙烯·不飽和羧酸共聚物的鹼金屬鹽較佳，該鹼金屬鹽例如鋰鹽、鉀鹽、鈉鹽等。

本發明之乙烯·不飽和羧酸共聚物，就氣體障壁性而言以使用至少含有一種選自上述共聚物與鈹、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰等之分散媒所成的水性分散液較佳，對乙烯·不飽和羧酸共聚物具有的羧基之全部莫耳數而言中和度係使用如上述值之上述分散媒者。

製造由乙烯·不飽和羧酸共聚物與上述分散媒所成的水性分散液時，例如可藉由在可攪拌的容器中供應所定量的水與上述兩原料，且在 90~150°C 之溫度下攪拌約 10 分鐘~2 小時予以製得。該所得的水性分散液之安定性優異，即使經長期保存後，粒徑或黏度仍沒有大幅度變化。

於本發明中，乙烯·不飽和羧酸共聚物，亦可另外含有 2 價或 3 價金屬。該 2 價或 3 價金屬與分散媒製造水性

(11)

分散液時，可藉由添加作為氧化物予以分散。另外，除氧化物外，亦可以碳酸金屬鹽、硫酸金屬鹽的形態導入。其配合量對乙烯·不飽和羧酸共聚物之羧基的莫耳數而言可以 0~60 莫耳%之比例導入。

於本發明中，上述乙烯-不飽和羧酸共聚物可使用 1 種，亦可以 2 種以上組合使用。

(c) 無機粒子

本發明所使用的無機粒子，沒有特別的限制，例如可使用無機填充物或無機層狀化合物、金屬氧化物溶膠等之習知物中任何一種。

無機填充物例如矽、鋁、鎂、鈣、鉀、鈉、鈦、鋅、鐵等之氧化物、氫氧化物、水和物、碳酸化物及此等之混合物、複合物等。

無機層狀化合物例如高嶺土族、蒙脫石族、雲母族典型的黏土礦物，可使用蒙脫石、鋰蒙脫石、皂石等。

金屬氧化物溶膠例如矽、鉍、銦、鋁、銻、鈦等之金屬氧化物或此等之混合物等。其中，就耐熱水性、氣體障壁性等而言，以具有羥基、烷氧基等之可水解縮合的反應性官能基者較佳，特別是反應性官能基中含有 10~100 莫耳%矽烷醇基較佳、更佳者為 20~100 莫耳%。

於本發明中，就泛用性、安定性而言上述無機粒子以使用二氧化矽粒子較佳。上述之無機粒子可以使用 1 種，亦可 2 種以上組合使用。

(12)

就耐熱水性、耐凝聚破壞性而言，無機粒子之平均粒徑的下限值以 0.5nm 較佳、以 1nm 更佳，其上限值以 2 μ m 較佳、以 200nm 更佳、以 100nm 尤佳、以 25nm 特佳、以 10nm 超佳、以 5nm 最佳。具體而言，上述平均粒徑以 0.5~2 μ m 較佳、以 0.5~200nm 更佳、以 0.5~100nm 尤佳、以 0.5~25nm 特佳、以 1~20nm 超佳、以 1~10nm 超超佳、以 1~5nm 最佳。

上述無機粒子之平均粒徑，例如可藉由氮氣氣體吸附 (BET) 法、電子顯微鏡觀察法、小角 X 線散射分析法、動態光散射法等之方法測定，於本發明中使用藉由動態光散射法所測定之值。

為具有耐沸騰性、耐蒸餾性等之耐熱水性與易裂性時，必須具有與樹脂之分子水準高的混合性、適當的凝聚性，因此，無機成分為粒子形狀，且為小粒徑，以具有羥基較佳。就上述觀點而言，以具有羥基，平均粒徑為 0.5~200nm 之無機粒子較佳，以 1~200nm 更佳，以 1~100nm 最佳。

無機粒子之調製方法，沒有特別的限制，例如國際公開手冊 WO95/17349 號之第 2 頁 16 行~10 頁 26 行，或日本特開 6-16414 號公報之段落 [0012]~[0031]記載的方法，具體而言可藉由使烷氧基矽烷水解且熟成的方法，或使水玻璃溶解且離子交換且濃縮等之方法予以調製。為前者調製的方法時，官能基比例的算法例如可以上述國際公開手冊第 15 頁 19 行~16 頁 8 行所記載的方法進行，為後

(13)

者調製的方法時，可合計為 100 莫耳 % 矽烷醇基。

一般而言，有關使用烷氧基矽烷係在無機薄膜上塗覆樹脂中混合有烷氧基矽烷或其水解物之塗覆液，係為已知，烷氧基矽烷或其水解物，由於凝聚應力很強，當然會損傷無機薄膜，致使氣體障壁性降低。特別是於熱水中該傾向顯著。本發明藉由使烷氧基矽烷水解縮合，且使經熟成的部分交聯反應充分進行以使二氧化矽形成粒子形狀，較佳者係藉由使用含有矽烷醇基者，可調整與塗覆層之樹脂成分的相互作用或凝聚力。

於第 1 發明中，在塗覆含有 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、及 (c) 無機粒子之水性分散液所成的樹脂層中，就氣體障壁性、耐印刷性而言，對 (a) 成分、(b) 成分及 (c) 成分之合計固形成分量而言以含有 10~95 質量% (a) 聚乙烯醇較佳、更佳者含有 20~90 質量%。另外，就氣體障壁性、耐熱水密接性而言，以含有 3~80 質量% (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物較佳、更佳者含有 5~40 質量%，就耐熱水性、易裂性而言以含有 2~80 質量% (c) 無機粒子較佳，以含有 2~50 質量%更佳。有關水性分散液中各成分含量，只要是上述樹脂層中之量即可，以與上述相同的含有量較佳。

於本發明之水性分散液 1 中，使 (a) 聚乙烯醇與 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物的含有比例 [(a) / (b)]，以固形成分質量比為 95/5~25/75 較佳，以 80/20~50/50 更佳，藉此使該水性分散液塗覆於無機薄膜蒸熔

(14)

面時，可製得具有蒸熔面之保護功能、且於製造後仍可發揮高的氣體障壁性，與黏合劑、或黏合性樹脂層之黏合性優異的層合蒸熔薄膜。

本發明之水性分散液的調製方法，沒有特別的限制，例如使各聚合物溶解於水中、於其中添加無機粒子或該水性液之方法，使各聚合物之水性液及無機粒子或其水性液混合的方法，在聚乙烯醇水溶液中使各單體聚合，再添加無機粒子或其水性液的方法，在聚乙烯醇水溶液中使各單體聚合後、以鹼中和且於其中添加無機粒子或其水性液之方法等方法予以調製。為上述時，亦可使用除醇類等之水以外的溶劑，調製混合物。

有關第 2 發明

本發明之水性分散液 2 係至少含有一種選自 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 無機粒子及 / 或 (d) 交聯劑。

有關 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、及 (c) 無機粒子，可使用與上述第 1 發明所說明者相同。

(d) 交聯劑

交聯劑只要是上述 (b) 成分之乙烯·不飽和羧酸共聚物的反應性官能基反應，使此等交聯所得的化合物即可，沒有特別的限制，例如具有對應於上述反應性官能基之各種基的化合物。

98年7月16日修(更)正替換頁

上述 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物的反應性官能基，例如以羧基或鹽型羧酸基為始，視其所需另外藉由共聚的其他成分，具有其他活性氫之各種官能基。該交聯劑之交聯性官能基，為與上述乙烯·不飽和羧酸共聚物之反應性官能基反應所得之基，例如碳化二亞胺基、噁唑啉基、異氰酸酯基、環氧基、羥甲基、醛基、酸酐基、氮雜環丙烷基等，就混合的水性分散液之安定性而言以碳化二亞胺基、噁唑啉基、異氰酸酯基或環氧基較佳。此等之交聯性官能基可在一分子中導入 1 種，亦可以導入 2 種以上，就交聯性而言在一分子中導入 2 個以上上述交聯性官能基係極為重要。

該交聯劑以具有上述交聯性官能基之水性聚合物較佳，特別是與乙烯·不飽和羧酸共聚物之羧基或鹽型羧酸基之反應性優異，在分子內具有 2 個以上可賦予具有企求性能之交聯樹脂膜的噁唑啉基、碳化二亞胺基、環氧基、異氰酸酯基等之水性聚合物為宜。

在上述分子內具有 2 個以上噁唑啉基之水性聚合物，可使用 (1) 含有噁唑啉基之單體及視其所需使用的 (2) 乙烯性不飽和單體聚合所成者。

此處，(1) 成分之含噁唑啉基的單體例如 2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉等。此等可單獨 1 種使用，亦可以 2 種以上組合使用，惟其中就工業上容易

(16)

取得而言以 2-異丙烯基-2-噁唑啉較佳。

另外，視其所需所使用的（2）成分之乙烯性不飽和單體，只要是不與噁唑啉基反應，可與上述（1）成分共聚合的單體即可，沒有特別的限制，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸甲氧酯聚乙二醇、（甲基）丙烯酸 2-羥基乙酯、（甲基）丙烯酸 2-胺基乙酯及其鹽等之（甲基）丙烯酸酯類；（甲基）丙烯腈等之不飽和腈類；（甲基）丙烯醯胺、N-羥甲基（甲基）丙烯醯胺、N-（2-羥基乙基）（甲基）丙烯醯胺等之不飽和醯胺類；醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等之乙烯酯類；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚等之乙烯醚類；乙烯、丙烯等之 α -烯烴類；氯化乙烯基、氯化次乙烯基、氟化乙烯基等之含鹵素之 α, β -不飽和單體類；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸鈉等之 α, β -不飽和芳香族單體類。此等可以單獨 1 種使用、亦可以 2 種以上組合使用。

在分子內具有 2 個以上噁唑啉基之水性聚合物，可使上述（1）成分之含有噁唑啉基的單體、與視其所需所使用的上述（2）成分之乙烯性不飽和單體，藉由習知的聚合法在水性溶劑中進行溶液聚合予以製造。此時，水性溶劑為水、或水與對其具有混合性之有機溶劑，例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、第 3-丁醇、乙二醇、乙二醇單甲醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇、丙酮、甲基乙酮等之混合溶液。

98年7月16日修(更)正替換頁

上述(1)成分之含噁唑啉基的單體之使用量，沒有特別的限制，惟以單體全量為基準以5質量%以上較佳。該量為5質量%以上時，聚合物中之交聯性官能基的含量充分，可良好地發揮作為交聯劑之效果。

此外，為使該聚合物具有水性時，全單體中之親水性單體的比例以50質量%以上較佳，以70質量%以上更佳。該親水性單體例如(1)成分之含噁唑啉基的單體及(2)成分之乙烯性不飽和單體中的(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧酯聚乙二醇、(甲基)丙烯酸2-胺基乙酯及其鹽、(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-(2-羥基乙基)(甲基)丙烯酸醯胺、苯乙烯磺酸鈉等。

於本發明中，在分子內具有2個以上噁唑啉基之水性聚合物，可使用聚合物以後改性導入噁唑啉基者。噁唑啉基之導入例如可利用腈基與胺基乙醇基之反應、羥基烷基醯胺基之脫水反應等。

其次，製造在分子內具有2個以上碳化二亞胺基之水性聚合物時，例如首先藉由伴隨二異氰酸酯化合物之脫二氧化碳的縮合反應，製造異氰酸酯末端含有碳化二亞胺基之聚合物。

上述二異氰酸酯化合物，例如1,5-亞萘基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4','-二苯基二甲基甲烷二異氰酸酯、1,4-亞苯基二異氰酸酯、2,4-甲次苯基二異氰酸酯、2,6-甲次苯基二異氰酸酯、己烷伸甲基二異氰

98年7月16日修(更)正替換頁

酸酯、環己烷-1,4-二異氰酸酯、苯二甲基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、甲基環己烷二異氰酸酯、四甲基苯二甲基二異氰酸酯等。此等可單獨1種使用，亦可以2種以上組合使用。

使用上述二異氰酸酯化合物、與單異氰酸酯化合物等之末端異氰酸酯基反應的化合物，亦可使分子控制於適當的聚合度。為使末端密封且控制聚合度時之單異氰酸酯化合物，例如苯基異氰酸酯、甲苯基異氰酸酯、環己基異氰酸酯、二甲基苯基異氰酸酯、丁基異氰酸酯、萘基異氰酸酯等。而且，其他的末端密封劑亦可使用具有羥基、亞胺基、胺基、羧基、巰基、環氧基等之脂肪族、脂環式或芳香族化合物作為含有與異氰酸酯基反應的活性氫之化合物。

於伴隨上述二異氰酸酯化合物之脫二氧化碳的縮合反應中，可使用碳化二亞胺化觸媒。該觸媒例如1-苯基-2-環磷烯（phospholene）-1-氧化物、3-甲基-2-環磷烯-1-氧化物、1-乙基-2-環磷烯-1-氧化物、或此等之3-環磷烯異構物等之氧化環磷烯等。

其次，為使含碳化二亞胺之聚合物為水性時，在含碳化二亞胺基之聚合物的分子構造內具有親水性段。例如藉由具有異氰酸酯基與具反應性之官能基的親水性段，可製得含碳化二亞胺基之水性聚合物。該親水性段可使用二烷基胺基醇之四級銨鹽（例如2-二甲基胺基乙醇之四級銨鹽等）、二烷基胺基烷基胺之四級鹽（例如3-二甲基

(19)

胺基-正-丙胺等)、至少具有 1 個以上反應性羥基之烷基磺酸鹽(例如羥基丙烷磺酸鈉等)、以烷氧基末端密封的聚氧化乙烯或聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之混合物(例如以甲氧基或乙氧基末端密封的聚氧化乙烯等)等。

含有環氧基之水性交聯劑例如山梨糖醇聚環氧丙醚、(聚)丙三醇聚環氧丙醚、三羥甲基丙烷聚環氧丙醚、(聚)乙二醇二環氧丙醚、(聚)丙二醇二環氧丙醚、苯酚氧化乙烯環氧丙醚、月桂醇氧化乙烯環氧丙醚等。

另外,使聚氧化乙烯多醇化合物與酸酐化合物反應所得的含羧基之化合物、與在分子內具有 2 個以上環氧基之環氧樹脂反應所得的水溶性環氧樹脂、或該水溶性環氧樹脂與在分子內具有 2 個以上環氧基之環氧樹脂混合所得的自己乳化性環氧樹脂組成物。

聚氧化乙烯多醇化合物例如以一般式 $R[(OCH_2CH_2)_mOH]_n$ (R 為具有 n 個活性氫基、多價醇殘基、多核多價苯酚殘基、多價羧酸殘基)所示的聚氧化乙烯多醇。

上述酸酐化合物,沒有特別的限制,惟較佳者為芳香族酸酐(例如酞酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐),環狀脂肪族酸酐(例如馬來酸酐、琥珀酸酐、四氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、甲基納吉谷酸酐、烯基琥珀酸酐、六氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐)等,最佳者為六氫酞酸酐。

在分子內具有 2 個以上環氧基之環氧樹脂,沒有特別的限制,可使用全部習知的環氧樹脂,惟較佳者如下所例

98年7月16日修(更)正替換頁

示者。例如由環氧氯丙烷比咯烷酮或 β -甲基環氧氯丙烷吡咯烷酮、與雙酚 A、雙酚 F 或雙酚 砒 所得的環氧樹脂、苯酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂之聚環氧丙醚、雙酚 A 之氧化烷基加成物的聚環氧丙醚、聚丙二醇、1,6-己烷二醇、三羥甲基丙烷、丙三醇等之多元醇的聚環氧丙醚、己二酸、酞酸、二聚酸等之聚羧酸的聚環氧丙酯及聚環氧丙胺等。另外，較佳者亦可利用使上述之環氧樹脂以如雙酚 A 或雙酚 F 之聚苯酚類、或如己二酸或癸二酸之羧酸改性的環氧樹脂。

此外，含有異氰酸酯基之水性交聯劑例如以 1,6-六伸甲基二異氰酸酯及 / 或異佛爾酮二異氰酸酯各作為原料，以至少一種以上選自含有異氰酸酯基之聚異氰酸酯、含脲二酮基之聚異氰酸酯、含脲二酮基及異氰酸酯基之聚異氰酸酯、含胺基甲酸酯基之聚異氰酸酯、含脲基甲酸酯基之聚異氰酸酯、含脲基之聚異氰酸酯、含碳化二亞胺基之聚異氰酸酯、及含尿基酮亞胺基之聚異氰酸酯所成群者作為主體成分之聚異氰酸酯；具有 1 個以上與異氰酸酯基反應的活性氫基之親水性界面活性劑、或至少含有 3 個聚氧化乙烯單位的聚乙二醚醇、及作為原料之脂肪酸與含羥基之化合物的碳數和為 8 以上、且具有 1 個以上與異氰酸酯基反應的活性氫基之脂肪酸酯，反應所得的自己乳化型聚異氰酸酯等。

另外，例如藉由 1,6-六伸甲基二異氰酸酯及 / 或異佛爾酮二異氰酸酯與含活性氫基之化合物反應所得的含胺基

98年7月16日修(更)正替換頁

甲酸酯基之聚異氰酸酯，或此等二異氰酸酯化合物之脲基甲酸酯化反應、碳化二亞胺化反應、脲基酮亞胺化反應、二脲化反應所得的聚異氰酸酯（異氰酸酯改性體）。

第 2 發明之本發明的水性分散液 2 中，水性分散液 2-1 包含有含 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、及 (c) 無機粒子者，此等之含有比例以 (b) / (c) 固形成分質量比以 95/5 ~ 25/75 較佳。換言之，在所形成的樹脂層中，對 (b) 成分與 (c) 成分之合計固形成分量而言含有 5 ~ 75 質量%之比例的 (c) 無機粒子較佳。藉此，可在無機薄膜面上形成具有企求物性之樹脂層，遂而達成本發明之目的。上述 (b) / (c) 固形成分質量比以 90/10 ~ 30/70 更佳。

而且，本發明之水性分散液 2 中，水性分散液 2-2 包含有含 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、及 (d) 交聯劑者，此等之含有比例係以 (b) / (d) 固形成分質量比為 97/3 ~ 50/50 較佳。換言之，於所形成的樹脂層中，對 (b) 成分與 (d) 成分之合計固形成分量而言以含有 3 ~ 50 質量%之 (d) 交聯劑較佳。藉此，在無機薄膜面上可形成具有企求物性之樹脂層，遂而達成本發明之目的。上述 (b) / (d) 固形成分質量比以 90/10 ~ 60/40 更佳。

此外，本發明之水性分散液 2 中，水性分散液 2-3 包含有含 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 無機粒子與 (d) 交聯劑者，此等之含有比例對 (b) 成分與 (c) 成分與 (d) 成分之合計固形成分量而言（所形成的樹脂層

(22)

中)，以含有 5~75 質量% (c) 成分之無機粒子及 3~50 質量% (d) 成分之交聯劑較佳。此時，(c) 成分之無機粒子對 (d) 成分交聯劑而言，固形成分量比 $[(d)/(c)]$ 以 0.1~10 較佳，以 0.1~5 更佳。藉此，在無機薄膜面上可形成具有企求物性之樹脂層，遂而達成本發明之目的。對該合計固形成分量而言，以含有 10~65 質量%無機粒子及 / 或 5~40 質量%交聯劑更佳。

有關本發明之水性分散液 2 的調製方法，沒有特別的限制，例如可藉由下述所示之方法調製。

首先，調製由含有乙烯·不飽和羧酸共聚物、與鉍及 / 或鹼金屬氫氧化物之分散媒所成的水性分散液 (z)，為水性分散液 2-1 時，藉由使上述水性分散液 (z) 與無機粒子及 / 或其水性分散液均勻混合予以調製。為水性分散液 2-2 時，藉由使由上述水性分散液 (z) 與在分子內具有 2 個以上交聯性官能基之水溶性聚合物所成的交聯劑或其水分散液均勻混合予以調製。

為水性分散液 2-3 時，藉由使由與上述水性分散液 (z)、與無機粒子或其水性液、與具有 2 個以上與交聯性官能基之水溶性聚合物所成的交聯劑或其水性液均勻混合予以調製。

有關第 3 發明

本發明之水性分散液 3，含有 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 無機粒子及 (d) 交聯

(23)

劑。

有關 (a) 聚 乙 烯 醇 、 (b) 乙 烯 · 不 飽 和 羧 酸 共 聚 物 、 (c) 無 機 粒 子 及 (d) 交 聯 劑 ， 皆 可 使 用 與 於 上 述 上 述 第 1 發 明 或 第 2 發 明 所 述 者 相 同 。 而 且 ， 有 關 (d) 交 聯 劑 例 如 可 使 用 使 上 述 (a) 成 分 之 聚 乙 烯 醇 及 / 或 (b) 成 分 之 乙 烯 · 不 飽 和 羧 酸 共 聚 物 的 反 應 性 官 能 基 反 應 ， 使 此 等 交 聯 所 得 的 化 合 物 ， 沒 有 特 別 的 限 制 ， 例 如 具 有 對 應 於 與 上 述 第 2 發 明 相 同 的 上 述 反 應 性 官 能 基 之 各 種 基 的 化 合 物 。

於 第 3 發 明 中 ， 具 有 塗 覆 含 有 (a) 聚 乙 烯 醇 、 (b) 乙 烯 · 不 飽 和 羧 酸 共 聚 物 、 (c) 無 機 粒 子 、 及 (d) 交 聯 劑 之 水 性 分 散 液 所 成 的 樹 脂 層 ， 就 氣 體 障 壁 性 、 耐 印 刷 性 而 言 ， 對 (a) 成 分 、 (b) 成 分 、 (c) 成 分 及 (d) 成 分 之 合 計 固 形 成 分 量 而 言 該 樹 脂 層 中 以 含 有 5 ~ 70 質 量 % (a) 聚 乙 烯 醇 較 佳 ， 更 佳 者 10 ~ 30 質 量 % 。 而 且 ， 就 氣 體 障 壁 性 、 高 速 照 相 凹 版 塗 覆 性 、 耐 熱 水 密 接 性 而 言 以 含 有 10 ~ 70 質 量 % (b) 乙 烯 · 不 飽 和 羧 酸 共 聚 物 較 佳 ， 更 佳 者 含 有 20 ~ 60 質 量 % ， 就 高 速 照 相 凹 版 塗 覆 性 、 耐 印 刷 性 、 耐 熱 水 密 接 性 而 言 以 含 有 20 ~ 70 質 量 % (c) 無 機 粒 子 較 佳 、 更 佳 者 含 有 30 ~ 60 質 量 % 。 另 外 ， 就 耐 熱 水 性 而 言 以 含 有 2 ~ 30 質 量 % (d) 交 聯 劑 較 佳 ， 更 佳 者 含 有 3 ~ 10 質 量 % 。 水 性 分 散 液 中 各 成 分 含 量 ， 只 要 是 上 述 樹 脂 層 中 含 量 之 量 即 可 ， 就 相 同 觀 點 而 言 以 與 上 述 相 同 的 量 較 佳 。

(24)

就上述觀點而言，於本發明中 (a) 聚乙烯醇與 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物之含有比例 $[(a)/(b)]$ ，就印刷後或熱水處理後之障壁性或密接性、高速塗覆性而言，以固形成分質量比為 90/10~5/95 較佳，更佳者為 80/20~10/90，最佳者為 60/40~20/80。

此外，對 (a) 聚乙烯醇與 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物之合計量而言 (c) 無機粒子之含有比例 $[(a)+(b)/(c)]$ ，就印刷性及/或熱水處理後之密接性、高速塗覆性而言，以固形成分質量比為 25/75~90/10 較佳，以 40/60~85/15 更佳，以 50/50~75/25 最佳。

另外，對 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物而言 (d) 交聯劑之含有比例 $(b)/(d)$ ，就熱水處理後之障壁性、高速塗覆性而言以固形成分質量比為 98/2~40/60，較佳者為 95/5~70/30，更佳者為 93/7~80/20。

本發明之水性分散液 3 的調製方法，沒有特別的限制，例如使各樹脂溶解於水中，於其中添加無機粒子或其水性液、由具有 2 個以上交聯性官能基之水性聚合物所成的交聯劑或其水性液之方法，使各樹脂之水性液及無機粒子或其水性液、由具有 2 個以上交聯性官能基之水性聚合物所成的交聯劑或其水性液混合之方法，在聚乙烯醇水溶液中使各單體聚合，再添加無機粒子或其水性液、由具有 2 個以上交聯性官能基之水性聚合物所成的交聯劑或其水性液之方法，在聚乙烯醇水溶液中使各單體聚合後以鹼中和，且於其中添加無機粒子或其水性液、由具有 2 個以上

(25)

交聯性官能基之水性聚合物所成的交聯劑或其水性液之方法等方法予以調製。為上述時，亦可使用醇類等之除水以外的溶劑調製混合物。

有關全部第 1~3 之發明

於本發明之水性（分散）液中，視其所需亦可配合習知的各種添加劑。該添加劑例如丙三醇、乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等之多元醇、矽烷偶合劑、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等之低級醇、乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇二乙醚、二乙二醇單乙醚、丙二醇單乙醚等之醚類、丙二醇單乙酸酯、乙二醇單乙酸酯等之酯類、抗氧化劑、耐候安定劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑、顏料、染料、抗菌劑、平滑劑、無機填充劑、防黏連劑、黏合劑等。

此外，本發明之水性（分散）液可使用與其他樹脂之水性分散液的混合液。該樹脂水性分散液例如單獨或 2 種以上聚醋酸乙烯酯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氯化乙烯基、聚氯化次乙烯基、丙烯酸樹脂、丙烯醯胺樹脂、甲基丙烯醯胺樹脂、丙烯腈樹脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、聚胺基甲酸酯樹脂、苯乙烯-馬來酸共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、高衝擊性聚苯乙烯樹脂、丁二烯樹脂、聚酯樹脂、丙烯腈-丁二烯共聚物、聚乙烯樹脂、氧化聚乙烯樹脂、丙烯-乙烯共聚物、馬來酸酐接枝-丙烯-乙烯共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、EPDM、苯酚系樹脂、矽樹脂

(26)

等之水性分散液。

使本發明之水性（分散）液塗覆於無機薄膜面上，可適當採用習知的塗覆方法。例如可逆輥塗覆、照相凹版塗覆、棒塗覆、氣刀塗覆、使用噴霧或刷毛之塗覆方法等方法皆可使用。另外，亦可使蒸熔薄膜浸漬於本發明之水性分散體中進行。於本發明中，亦可以高速照相凹版塗覆，得到良好的塗覆性。於塗覆後可使用約在 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之溫度下熱風乾燥、熱輥乾燥等之加熱乾燥、或紅外線乾燥等之習知乾燥方法，使水分蒸發。藉此可得具有均勻的塗覆樹脂層之層合薄膜。

於本發明之層合薄膜中，樹脂層之厚度沒有特別的限制，通常為 $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ ，就印刷協調性、成本等而言以 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 較佳，以 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 更佳。為提高耐水性、耐久性時，該樹脂層可藉由電子線照射進行交聯處理。

本發明之氣體障壁性薄膜，視其所需於上述之構成層中層合另外追加的構成層之各種氣體障壁性層合薄膜或層合體，可視其用途而定使用。追加的構成層例如塑膠薄膜及/或紙較佳。

一般的實施形態中，在上述樹脂層面及/或基材薄膜面上設置塑膠薄膜之氣體障壁性層合體，可使用於各種用途。上述塑膠薄膜之厚度，就作為層合薄膜或層合體之基材的機械強度、可撓性、透明性而言通常在 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、較佳者為 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 之範圍內視用途而定選擇。而且，其寬度或長度，沒有特別的限制，可視適當用途而定選擇。

(27)

例如可藉由在樹脂層面或基材薄膜上可加熱密封的樹脂予以加熱密封，可使用作為各種容器。可加熱密封的樹脂，例如聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、離子聚合物樹脂、丙烯酸系樹脂、生物分解性樹脂等之習知樹脂。

而且，上述以外之氣體障壁性層合薄膜的實施形態，例如在樹脂層面上形成印刷層，且於其上層合加熱密封層或塑膠薄膜之層合體。形成印刷層之印刷油墨，可使用含有水性及溶劑系樹脂之印刷油墨。此處，印刷油墨所使用的樹脂，例如丙烯酸樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、氯化乙烯系樹脂、醋酸乙烯酯共聚樹脂、聚乙烯基縮醛系樹脂或此等之混合物。另外，印刷油墨中亦可添加抗靜電劑、光線遮光劑、紫外線吸收劑、可塑劑、平滑劑、填充物、著色劑、安定劑、潤滑劑、消泡劑、交聯劑、耐黏連劑、抗氧化劑等之習知添加劑。

為設計印刷層之印刷方法，沒有特別的限制，可使用平版印刷法、照相凹版印刷法、篩網印刷法等之習知印刷方法。印刷後之溶劑乾燥，可使用熱風乾燥、熱輥乾燥、紅外線乾燥等習知的乾燥方法。

此外，可層合至少一層印刷層、與加熱密封層或與塑膠薄膜間之紙或其他塑膠薄膜。塑膠薄膜可使用與本發明氣體障壁性層合薄膜所使用的作為基材薄膜之熱塑性高分子薄膜相同者。其中，就可得充分的層合體之剛性及強度而言，以紙、聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙烯醇或生物分

(28)

解性樹脂較佳。

層合體構成之例在基材薄膜上使用聚酯薄膜時，例如在層合薄膜之樹脂層側層合加熱密封層的層合體等，於其間設置印刷層或聚醯胺薄膜等之形態。此時，聚醯胺薄膜在 127℃之熱水收縮率為 15%以下時，可使因層合體之熱水處理時尺寸變化產生的應力控制於低值，熱水處理後之氣體障壁性佳。

另外，在基材薄膜上使用聚醯胺薄膜或聚乙烯醇薄膜時，在層合薄膜之樹脂層側上層合印刷層或聚酯薄膜、在基材薄膜面側層合加熱密封層之層合體等。

上述層合體之具體形態，例如(1)在基材薄膜上使用二軸延伸聚酯薄膜，(1-1)在層合薄膜之樹脂層面上層合厚度 30~200 μm 之未延伸聚丙烯薄膜所成的層合體，或(1-2)在層合薄膜之樹脂層面上順序層合厚度 5~100 μm 之二軸延伸耐龍 6 薄膜與厚度 30~200 μm 之未延伸聚丙烯薄膜所成的層合體，或(2)在基材薄膜上使用二軸延伸聚醯胺薄膜，在層合薄膜之樹脂層面上層合厚度 5~100 μm 之二軸延伸聚酯薄膜，且在層合薄膜之基材薄膜面上層合厚度 30~200 μm 之未延伸聚丙烯薄膜所成的層合體，在 95℃或 120℃下進行熱水處理 30 分鐘後層合體之透氧率以 30 $\text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}/\text{MPa}$ 以下較佳，以 20 $\text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}/\text{MPa}$ 以下更佳，以 10 $\text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}/\text{MPa}$ 以下最佳。

於本發明中，形成無機薄膜後、或形成樹脂層後，或於該樹脂層上、或在基材薄膜上另外層合印刷層、塑膠薄

(29)

膜及 / 或紙後，就氣體障壁性、膜質及塗覆層質之安定化等而言以實施加熱處理較佳。該加熱處理可在上述各階段中任意的 2 個以上之階段進行。

加熱處理係視氣體障壁性層合薄膜或構成層合體之要素的種類或厚度等而定，其條件有所不同，為只要是可維持必要的溫度、時間之方法即可，沒有特別的限制。例如可使用在設定於必要溫度之烤箱或恆溫室中保管的方法、吹附熱風的方法、以紅外線加熱器加熱的方法、以燈照射光的方法、使熱輥或熱版接觸、直接加熱的方法、照射微波的方法等。另外，可使薄膜切成容易處理的尺寸後進行加熱處理，亦可直接以薄膜輥進行加熱處理。此外，於限定必要時間與溫度時，亦可在部分塗覆器、濺射器等之薄膜製造裝置組合加熱裝置，在製造過程中進行加熱。

加熱處理的溫度，只要是使用的基材、塑膠薄膜等之熔點以下的溫度即可，沒有特別的限制，由於為發現加熱處理之效果時可適當設定必要的處理時間，以 60℃ 以上較佳，以 70℃ 以上更佳。加熱處理溫度之上限，就防止因氣體障壁性層合薄膜或構成層合體之要素的熱分解導致氣體障壁性降低而言，通常 200℃、較佳者為 160℃。處理時間與加熱處理溫度有關，處理溫度愈高時愈短，故較佳。例如，加熱處理溫度為 60℃ 時處理時間約為 3 日～6 個月，為 80℃ 時處理時間約為 3 小時～10 日，為 120℃ 時處理時間約為 1 小時～1 日，為 150℃ 時處理時間約為 3～60 分鐘，此等為大體上的標準，可藉由構成氣體障壁性或層合

(30)

體之要素的種類或厚度等適當調整。

有關第 4 發明

第 1 發明之氣體障壁性層合薄膜的製法，係為至少具有 (A) 在至少一面之基材薄膜上藉由蒸熔法形成無機薄膜的步驟、及 (B) 在該無機薄膜面上塗覆由 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物及 (c) 無機粒子混合所得的水性分散液的步驟者。

第 2 發明之氣體障壁性層合薄膜的製法，係為具有 (A) 在至少一面之基材薄膜上藉由蒸熔法形成無機薄膜的步驟、及 (B) 在該無機薄膜面上塗覆至少含有一種選自 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 無機粒子及 (d) 交聯劑的水性分散液的步驟者。

第 3 發明之氣體障壁性層合薄膜的製法，係為具有 (A) 在至少一面之基材薄膜上藉由蒸熔法形成無機薄膜的步驟、及 (B) 在該無機薄膜面上塗覆由 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 無機粒子及 (d) 交聯劑混合所得的水性分散液的步驟者。

藉由 (A) 在至少一面之基材薄膜上藉由蒸熔法形成無機薄膜的步驟，可如上所述製得氣體障壁性高的均勻薄膜。該蒸熔法可使用任何上述無機薄膜之形成方法。

而且，(B) 在該無機薄膜面上塗覆本發明之水性分散液的步驟，可使用上述之 (a) 成分～(d) 成分之各成分，使該水性分散液各藉由上述方法調製，使該液塗覆於

(31)

上述無機薄膜面上。

【實施方式】

實施例

於下述中以實施例等更具體地說明本發明，惟本發明不受下述實施例、比較例所限制。而且，下述之實施例中薄膜的處理方法及評估方法，如下所述。

<沸騰處理>

使層合體於壓熱鍋中，以熱水 95℃、處理 30 分鐘，擦拭風乾附著於層合體週邊之水，提供透氧率測定及層合強度測定。

<蒸餾處理>

使層合體在壓熱鍋中，以熱水 120℃、處理 30 分鐘，擦拭風乾附著於層合體週邊之水，提供透氧率測定及層合強度測定。

<水蒸氣透過率>

以 JIS Z0222「防濕包裝容器之透濕度試驗方法」、JIS Z0208「防濕包裝材量之透濕度試驗方法（杯子法）」之各種條件為基準，以下述方法評估。

使用 2 張透濕面積 10.0cmx10.0cm 寬之各層合薄膜或層合體，加入約 20g 作為吸濕劑之無水氯化鈣，製作四邊

(32)

密封的袋子，且使該袋子置於溫度 40℃、相對濕度 90%之恆溫恆濕裝置，以 48 小時以上之間隔、質量增加大致一定下，直至 14 日後，測定質量（0.1mg 單位），且以下述式計算水蒸氣透過率。而且，於表 1 中係為第 3 日之水蒸氣透過率之值。

$$\text{水蒸氣透過率 (g/m}^2\text{/24hr)} = (m/s)/t$$

m: 試驗期間最後 2 次之稱量間隔的增加質量 (g)

s: 透濕面積 (m²)

t: 試驗期間最後 2 次之稱量間隔的時間 (h) / 24
(hr)

<透氧率>

藉由透氧率測定裝置（馬旦孔頓魯斯（譯音）公司製「OX-TRN100 型透氧率測定裝置」），使層合薄膜或層合體在溫度 25℃、濕度 80%RH 之條件下，測定透氧率（cc/m²/24hr/MPa）。

此外，如上所述使試料在 95℃下經沸騰處理，以及在 120℃下經蒸餾處理者之透氧率與上述相同地進行。

<層合強度>

以 JIS Z1707 為基準，使層合物切成寬度 15mm 之短冊狀，如上所述使在 95℃下經沸騰處理者、及在 120℃下經蒸餾處理者之端部部分剝離，在剝離面上附著水且藉由

(33)

剝離試驗機（島津製作所製、製品名 EZ-TEST），以 100mm/分之速度進行 T 型剝離，測定層合強度（g/15mm）。

<易裂性>

在層合薄膜或層合體上加入 3mm 之凹口，使其兩端以手握住予以前後拉伸時，層合薄膜或層合體沒有拉伸，是否有輕微裂開予以評估為 ○ ×。

<印刷協調性>

在層合薄膜之樹脂層面上於照相凹版印刷中進行 20% 協調印刷，以 200 倍光學顯微鏡觀察，真圓度（長徑/短徑）小於 1.5，沒有網點脫離的狀態判斷為佳，相反者判斷為不佳。

<無機粒子之平均粒徑>

使用 MALVERN 製「Zetasizer Nano」測定。

而且，各水性（分散）液之調製方法如下所述。

<聚乙稀醇（PVA）水性液（a-1）之調製>

使用聚乙稀醇（PVA、日本合成化學工業（股）製「柏巴魯（譯音）N-300」、皂化度 98%以上）與離子交換水，調製固形成分濃度 10%水性液（a-1）。

(34)

<聚乙 烯 醇 (PVA) 水 性 液 (a-2) 之 調 製 >

使用 聚 乙 烯 醇 (PVA、日 本 合 成 化 學 工 業 (股) 製
「 克 西 羅 魯 (譯 音) NM-14」、皂 化 度 99 莫 耳 % 以 上、聚
合 度 1400) 與 離 子 交 換 水，進 行 攪 拌 且 在 95℃ 下 溶 解 60
分 鐘，製 得 固 形 成 分 濃 度 10% 之 PVA 水 性 液 (a-2)。

<聚 乙 烯 醇 (PVA) 水 性 液 (a-3) 之 調 製 >

使用 聚 乙 烯 醇 (PVA、日 本 合 成 化 學 工 業 (股) 製
「 克 西 羅 魯 NL-05」、皂 化 度 98.5 莫 耳 %、聚 合 度 500)
與 離 子 交 換 水，進 行 攪 拌 且 在 95℃ 下 溶 解 60 分 鐘，製 得
固 形 成 分 濃 度 10% 之 PVA 水 性 液 (a-3)。

<乙 烯 · 不 飽 和 羧 酸 共 聚 物 水 性 液 (b-1) 之 調 製 >

乙 烯 · 丙 烯 酸 共 聚 物 (EAA) (丙 烯 酸 20 重 量 %、
MFR:300g/10 分 鐘)、鉍 及 離 子 交 換 水，在 95℃ 下 攪 拌 混
合 2 小 時，調 製 中 和 度 50%、固 形 成 分 20% 水 性 液 (b-
1)。

<乙 烯 · 不 飽 和 羧 酸 共 聚 物 水 性 液 (b-2) 之 調 製 >

乙 烯 · 甲 基 丙 烯 酸 共 聚 物 (EMAA) (丙 烯 酸 20 重 量
%、MFR:300g/10 分 鐘)、氫 氧 化 鈉 及 離 子 交 換 水，在
95℃ 下 攪 拌 混 合 2 小 時，調 製 中 和 度 60%、固 形 成 分 20%
之 水 性 液 (b-2)。

乙 烯 · 不 飽 和 羧 酸 共 聚 物 之 MFR，係 以 JIS K 7210

(35)

(塑膠 - 熱可塑性塑膠之熔融容量流動速度及熔融體積流動速度之試驗方法) 為基準，在 190℃、2.16kg 荷重下測定。

<無機粒子水性液 (c-1) 之調製>

以國際公開手冊 WO95/17349 號之第二頁 16 行 ~ 10 頁 26 行之記載為基準，調製無機粒子水性液 (c-1)。換言之，使用四甲氧基矽烷 (TMOS) 與甲醇與稀鹽酸，進行水解縮合反應，然後，餾去甲醇，製得部分水解縮合物、聚合度小於 10 之低聚物後，以惰性氣體吹入法除去低聚物中之單體。然後，在該低聚物中加入水解率 113% 之乙醇與離子交換水的混合液、與作為觸媒之馬來酸，在室溫下攪拌 1 小時後，再加入水，保持 2 週且製得反應性官能基中矽烷醇基之含有比例 40 莫耳%、平均粒徑 1nm 的二氧化矽粒子水性液 (c-1)。

<無機粒子水性液 (c-2) 之調製>

以特開平 6-16414 號公報之段落 [0012] ~ [0031] 之記載為基準，調製二氧化矽粒子水性液 (c-2)。換言之，使鈉水玻璃 JIS3 號溶解於硝酸鈉水溶液中，製作矽酸鈉水溶液，且順序通過氫型陽離子交換樹脂柱、羥基型陰離子交換樹脂柱、以及氫型陽離子交換樹脂柱後，添加氫氧化鈉水溶液，製得矽酸水溶液。然後，使該矽酸水溶液之 20% 量減壓蒸餾除去蒸發水，同時藉由使殘留的矽酸水溶

98年7月16日修(更)正替換頁

液慢慢地連續供應，連續進行減壓蒸餾，製作膠體二氧化矽溶膠。另外，使該膠體二氧化矽溶膠順序通過氫型陽離子交換樹脂柱、羥基型陰離子交換樹脂柱、以及氫型陽離子交換樹脂柱後，直接添加特級銨水，製得 pH 值 9、平均粒徑 4nm、各種金屬氧化物濃度小於 500ppm 之水性二氧化矽溶膠 (c-2) (反應性官能基為矽烷醇基比例:100 莫耳%)。

<無機粒子水性液 (c-3) 之調製>

於上述無機粒子液 (c-2) 之製作中，除藉由使該矽酸水溶液之 5 質量%量減壓蒸餾，使殘留的矽酸水溶液慢慢地連續供應且進行減壓蒸餾，調節二氧化矽粒徑外，同樣地製得水性二氧化矽溶膠 (c-3)。水性二氧化矽溶膠 (c-3) 為 pH 值 9、平均粒徑 20nm、各種金屬氧化物濃度小於 500ppm (反應性官能基為矽烷醇基比例:100 莫耳%)。

<烷氧基二氧化矽水解物液 (c-4) 之調製>

在四乙氧基矽烷中加入稀鹽酸，攪拌 30 分鐘，製得水解液。粒子無法測定。

<含碳化二亞胺基之交聯劑水性液 (d-1) 的調製>

在具備有攪拌機、回流冷卻器、氮氣導入管、溫度計及滴入漏斗之燒瓶中，加入 130 質量份六伸甲基二異氰酸

98年7月6日修(更)正替換頁

酯與 170 質量份聚乙二醇單甲醚（平均分子量 400），在 120℃ 下攪拌 1 小時，再加入 20 質量份 4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯與 3 質量份碳化二亞胺化觸媒之 3-甲基-1-苯基-2-環磷烯-1-氧化物，在氮氣氣流、185℃ 下再攪拌 5 小時。反應完成後，放冷至 60℃，加入蒸餾水，製得固形成分濃度 40 質量%之含碳化二亞胺基之交聯劑水性液（d-1）。

<含噁唑啉基之交聯劑水性液（d-2）的調製>

在具備有攪拌機、回流冷卻器、氮氣導入管、溫度計及滴入漏斗之燒瓶中，加入 179 質量份脫水離子及 1 質量份聚合引發劑之 2,2'-偶氮雙（2-咪基丙烷）二鹽酸鹽，慢慢地使氮氣氣體流通且在 60℃ 下加熱。然後，藉由滴入漏斗、在 1 小時內滴入預先調製的 2 質量份丙烯酸乙酯、2 質量份甲基丙烯酸甲酯及 16 質量份 2-異丙烯基-2-噁唑啉所成的單體混合物。其次，在氮氣氣流、60℃ 下進行反應 10 小時。反應後，予以冷卻，製得固形成分濃度 10 質量%之含 2-噁唑啉基之樹脂水性液（d-2）。

<含環氧基之交聯劑（d-3）>

使用丙三醇聚環氧丙醚作為含環氧基之交聯劑（d-3）。

<含異氰酸酯基之交聯劑（d-4）>

(38)

使用日本聚胺基甲酸酯工業製丙烯酸酯 100 作為含異氰酸酯之交聯劑 (d-4) 。

另外，增黏塗覆液之調製如下所述。

<增黏塗覆液 (A-1) >

使異氰酸酯化合物 (日本聚胺基甲酸酯工業製「克羅尼頓 (譯音) L」) 與飽和聚酯 (東洋紡績製「拜龍 (譯音) 300」) 以 1:1 重量比配合使用。

<增黏塗覆液 (A-2) >

使下述丙烯酸樹脂水性液 20 重量 %、下述胺基甲酸酯樹脂水性液 20%、含噁唑啉基之聚合物 (日本觸媒製耶伯谷羅斯 WS-500) 60 重量 % 混合使用。

丙烯酸樹脂水性液：使 40 重量份丙烯酸乙酯、30 重量份甲基丙烯酸甲酯、20 重量份甲基丙烯酸、10 重量份環氧丙基甲基丙烯酸酯之混合物在乙醇中溶液聚合，聚合後加入水且加熱，除去乙醇。以銨水調節 pH 值為 7.5，製得丙烯酸樹脂水性液。

胺基甲酸酯樹脂水性液：首先製得由 664 份對酞酸、631 份異酞酸、472 份之 1,4-丁二醇、447 份新戊醇所成的聚酯多醇。然後，在所得的聚酯多醇中加入 321 份己二酸、268 份二羥甲基丙酸，製得含側鏈羧基之聚酯多醇 A。另外，在 1880 份該聚酯多醇 A 中加入 160 份六伸甲基二異氰酸酯，製得胺基甲酸酯樹脂水性液。

(39)

實施例 1~5 及比較例 1~5

使聚對酞酸乙二酯樹脂（以下簡稱為 PET。三菱化學（股）製「羅巴貝古斯（譯音）」熔融押出，形成薄片，在延伸溫度 95℃、以延伸比 3.3 朝長度方向延伸後，在延伸溫度 110℃、以延伸比 3.3 朝寬度方向延伸，製得厚度 12μm 之二軸延伸 PET 薄膜。在該薄膜之一側表面上塗覆增黏塗覆液（A-1）予以乾燥，形成厚度 0.1μm 之增黏塗覆層。

然後，使用真空蒸熔裝置，在 1×10^{-5} Torr 之真空下使 SiO 以高周波加熱方式蒸發，在增黏塗覆層上形成薄膜厚度約為 20nm 之無機薄膜。另外，使上述調製的水性液以表 1、表 2 所示之配合比例混合，調製各種塗覆液。

使該塗覆液以棒塗覆器、乾燥厚度為 0.1μm 下塗覆於所得的無機薄膜之無機薄膜面上，在 80℃ 下送風乾燥 2 分鐘，製得氣體障壁性薄膜。透明性與未塗覆的無機薄膜同等。

另外，在該氣體障壁性薄膜之塗覆面側上塗覆胺基甲酸酯系黏合劑（東洋摩頓（譯音）公司製「AD900」與「CAT-RT85」以 10:1.5 比例配合）予以乾燥，形成厚度約為 3μm 之黏合樹脂層，且在該黏合樹脂層上層合未延伸聚丙烯薄膜厚度為 60μm（東洋紡績（股）製「巴雷（譯音）薄膜-CT P1146」），在 40℃ 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表

(40)

1 及表 2 所示。

實施例 6

於形成實施例 1 之無機薄膜時，以使鋁蒸發，使用氣體流量控制裝置供應氧氣，以 1×10^{-4} Torr 進行蒸熔，形成厚度約為 20nm 之鋁（氧化鋁）薄膜取代氧化矽（二氧化矽）蒸熔外，同樣地製得層合薄膜及層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 1 所示。

實施例 7 及 8

使耐龍 6（三菱化學（股）製「羅巴米頓（譯音）1020CA」）在 280°C 下藉由押出機押出，以冷卻桶急冷、固定，製得薄片。使該薄片在 50°C 下朝縱方向延伸 3 倍，在 80°C 下朝寬度方向延伸 3 倍，在 215°C 下進行熱固定處理，製得厚度 15 μ m 之二軸延伸耐龍薄膜（以下稱為 ONY）。然後，與實施例 1 相同地製作增黏塗覆層、無機薄膜，於其上塗覆以表 1 所示之配合比例所調製的各水性液，同樣地製得氣體障壁性薄膜。繼後，在該氣體障壁性薄膜之樹脂層面上，與實施例 1 相同地形成黏合樹脂層，在該黏合樹脂層上層合厚度約 12 μ m 之二軸延伸聚酯薄膜（三菱化學聚酯薄膜（股）製「H100C」，且在該耐龍薄膜面上形成與上述相同的黏合樹脂層，層合厚度 60 μ m 之未延伸聚丙烯薄膜（東洋紡績（股）製「巴雷薄膜-CT P1146」，在 40°C 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所

(41)

得的層合體，進行上述之評估。結果如表 1 所示。

實施例 9 及 10

使平均聚合度 2600、皂化度 99.5 莫耳%之聚乙烯醇樹脂以水溶解，製得 48 質量%含水之聚乙烯醇。使該含水之聚乙烯醇以押出機押出，製得薄片。使該薄片在 90°C 朝縱方向延伸 3 倍，在 110°C 下朝橫方向延伸 3 倍，在 200°C 下進行熱固定處理，製得厚度 12 μm 之二軸延伸聚乙烯醇薄膜（以下稱為 OPVA）。然後，與實施例 1 相同地製作增黏塗覆層、無機薄膜，於其上塗覆以表 2 所示之配合比例所調製的各水性液，同樣地製得氣體障壁性薄膜。

繼後，在厚度約 12 μm 之二軸延伸聚酯薄膜（三菱化學聚酯薄膜（股）製「H100C」上塗覆胺基甲酸酯系黏合劑（東洋雷頓公司製「AD900」與「CAT-RT85」以質量比 10:1.5 之比例配合），在 80°C 下乾燥 1 分鐘，形成厚度約為 3 μm 之黏合樹脂層，在該黏合樹脂層上層合上述氣體障壁性薄膜之樹脂層側，再於該聚乙烯醇薄膜面上形成黏合樹脂層，層合厚度 50 μm 之乙烯醋酸乙烯酯共聚合薄膜（塔馬柏里（譯音）（股）製「SB-7」），在 40°C 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 2 所示。

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8
基材薄膜	PET	PET	PET	PET	PET	PET	ONY	ONY
無機薄膜	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	氧化鋁	二氧化矽	二氧化矽
水性分散液	(a-1)+(b-1)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-2)	(a-1)+(b-2)+(c-3)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-2)	(a-1)+(b-2)+(c-1)
	PVA+ EAA+ 二氧化矽	PVA+ EMAA+ Na ⁺ + 二氧化矽	PVA+ EMAA+ Na ⁺ + 二氧化矽	PVA+ EMAA+ Na ⁺ + 二氧化矽	PVA+ EMAA+ Na ⁺ + 二氧化矽	PVA+ EMAA+ Na ⁺ + 二氧化矽	PVA+ EMAA+ Na ⁺ + 二氧化矽	PVA+ EMAA+ Na ⁺ + 二氧化矽
	1	1	4	20	1	1	4	1
二氧化矽 粒徑(nm) 官能基	矽烷醇基 烷氧基	矽烷醇基 烷氧基	矽烷醇基	矽烷醇基	矽烷醇基 烷氧基	矽烷醇基 烷氧基	矽烷醇基	矽烷醇基 烷氧基
(a)/(b)/(c)重量比	80/10/10	80/10/10	80/10/10	80/10/10	30/30/40	80/10/10	80/10/10	30/30/40
水蒸氣透過率 (g/m ² /24hr)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.3	0.4
透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)	1	1	1	1	2	1	3	4
95°C沸騰後透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)	8	6	10	19	20	7	10	11
95°C沸騰後層合強度(g/15mm寬)	530	620	500	480	560	600	500	550
易裂性	○	○	○	○	○	○	○	○

(43)

表 2

	實施例 9		實施例 10		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4		比較例 5	
	OPVA	OPVA	OPVA	OPVA	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
基材薄膜														
無機薄膜	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽
水性分散液	(a-1)+(b-2)+(c-2)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	(a-1)+(b-2)+(c-1)	無	無	(a-1)+(b-1)	(a-1)+(b-2)	(a-1)+(b-2)	(a-1)+(b-2)	(a-1)+(b-2)	(a-1)+(b-2)	(a-1)+(b-2)+(c-4)	(a-1)+(b-2)+(c-4)
	PVA+EMAA+Na ⁺ 二氧化矽	PVA+EMAA+Na ⁺ 二氧化矽	PVA+EMAA+Na ⁺ 二氧化矽	PVA+EMAA+Na ⁺ 二氧化矽	無	無	PVA+EAA	PVA+EMAA+Na ⁺	PVA+EMAA+Na ⁺	PVA+EMAA+Na ⁺	PVA+EMAA+Na ⁺	PVA+EMAA+Na ⁺	PVA+EMAA+Na ⁺ 二氧化矽	PVA+EMAA+Na ⁺ 二氧化矽
二氧化矽粒徑(nm)	4	1	1	1	無	無	無	無	無	無	無	無	無	沒有檢測到粒子矽烷醇基烷氧基
(a)/(b)/(c)重量比	80/10/10	30/30/40	30/30/40	30/30/40	無	無	80/20/0	80/20/0	80/20/0	80/20/0	30/70/0	30/70/0	30/30/40	30/30/40
水蒸氣透過率(g/m ² /24hr)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	5.0	5.0
透氧率(cc/m ² /24hr/MPa)	1	1	1	1	5	5	1	1	1	1	2	2	60	60
95°C沸騰後透氧率(cc/m ² /24hr/MPa)	-	-	-	-	40	40	45	45	38	38	35	35	100 以上	100 以上
95°C沸騰後層合強度(g/15mm 寬)	-	-	-	-	400	400	50	50	10	10	120	120	90	90
易裂性	○	○	○	○	x	x	x	x	△	△	△	△	x	x

實施例 11~15、17~20 及比較例 6~11

使聚對酞酸乙二酯樹脂（以下簡稱為 PET。三菱化學（股）製「羅巴貝古斯」熔融押出，形成薄片，在延伸溫度 95℃、以延伸比 3.3 朝長度方向延伸後，在延伸溫度 110℃、以延伸比 3.3 朝寬度方向延伸，製得厚度 12 μm 之二軸延伸 PET 薄膜。在該薄膜之一側表面上塗覆增黏塗覆液（A-1）予以乾燥，形成厚度 0.1 μm 之增黏塗覆層。

然後，使用真空蒸熔裝置，在 $1.33 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 之真空下使 SiO 以高周波加熱方式蒸發，在增黏塗覆層上形成薄膜厚度約為 20nm 之無機薄膜。

另外，使上述調製的水性液使用作為溶劑之離子交換水與塗覆液之 10 質量%所成的異丙醇，以表 3~表 5、表 7 及表 8 所示之固形成分配合比例混合，調製各種塗覆液。

使用該塗覆液，以照相凹版輥塗覆方式、濕式厚度為 2.9g/m²、薄膜行走速度 200m/分進行塗覆於所得的無機薄膜的無機薄膜面上，製得塗覆層（樹脂層）厚度 0.4 μm 之氣體障壁性薄膜。透明性與未塗覆之無機薄膜同等。

另外，在該氣體障壁性薄膜之塗覆面上以照相凹版輥印刷機印刷（東洋油墨製「紐（譯音）LP 超白」與「SL302」以質量比 75:25 之比例配合），然後，在氣體障壁性薄膜之印刷面側上塗覆胺基甲酸酯系黏合劑（東洋摩頓（譯音）公司製「AD900」與「CAT-RT85」以 10:1.5 比例配合）予以乾燥，形成厚度約為 3 μm 之黏合樹脂層，

(45)

且在該黏合樹脂層上層合未延伸聚丙烯薄膜厚度為 $60\mu\text{m}$ 之未延伸聚丙烯薄膜（東洋紡績（股）製「巴雷（譯音）薄膜」CT P1146），在 40°C 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 3～表 5、及表 7 及 8 所示。

而且，比較例 7 中除在無機薄膜面上沒有塗覆層外，與實施例 11 相同地所得的層合薄膜及層合體，比較例 10～12 中於使塗覆液以照相凹版塗覆於無機薄膜面時，在薄膜行走速度沒有降低至 $50\text{m}/\text{分}$ 下，無法形成厚度 $0.4\mu\text{m}$ 之塗覆層。

實施例 16

於形成實施例 11 之無機薄膜時，以使鋁蒸發，使用氣體流量控制裝置供應氧氣，以 $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 進行蒸熔，形成厚度約為 20nm 之鋁（氧化鋁）薄膜、且（b）/（c）質量比為 90/10，取代氧化矽（二氧化矽）蒸熔外，同樣地製得層合薄膜及層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 4 所示。

實施例 21

於形成實施例 20 之無機薄膜外，以使鋁蒸發，使用氣體流量控制裝置供應氧氣，以 $1.33 \times 10^{-2}\text{Pa}$ 進行蒸熔，形成厚度約為 20nm 之鋁（氧化鋁）薄膜取代鋁（氧化鋁）蒸熔外，同樣地製得層合薄膜及層合體。有關所得的

(46)

層合體，進行上述之評估。結果如表 5 所示。

實施例 22~24

使耐龍 6 (三菱化學 (股) 製「羅巴米頓 1020CA」) 在 280℃ 下藉由押出機押出，以冷卻桶急冷、固定，製得薄片。使該薄片在 50℃ 下朝縱方向延伸 3 倍，在 80℃ 下朝寬度方向延伸 3 倍，在 215℃ 下進行熱固定處理，製得厚度 15 μm 之二軸延伸耐龍薄膜 (以下稱爲 ONY)。然後，與實施例 11 相同地製作增黏塗覆層、無機薄膜，於其上塗覆以表 5 所示之配合比例所調製的各水性液，同樣地製得氣體障壁性薄膜。

繼後，與實施例 11 相同地印刷，在該氣體障壁性薄膜之印刷面上，與實施例 11 相同地形成黏合樹脂層，在該黏合樹脂層上層合厚度約 12 μm 之二軸延伸聚酯薄膜 (三菱化學聚酯薄膜 (股) 製「H100C」，且在該耐龍薄膜面上形成與上述相同的黏合樹脂層，層合厚度 60 μm 之未延伸聚丙烯薄膜 (東洋紡績 (股) 製「巴雷薄膜 CT P1146」，在 40℃ 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 5 所示。

實施例 25~27

使平均聚合度 2600、皂化度 99.5 莫耳 % 之聚乙烯醇樹脂以水溶解，製得 48 質量 % 含水之聚乙烯醇。使該含水之聚乙烯醇以押出機押出，製得薄片。使該薄片在 90℃ 朝

(47)

縱方向延伸 3 倍，在 110°C 下朝橫方向延伸 3 倍，在 200°C 下進行熱固定處理，製得厚度 12 μm 之二軸延伸聚乙烯醇薄膜（以下稱爲 OPVA）。然後，與實施例 1 相同地製作增黏塗覆層、無機薄膜，於其上塗覆以表 6 所示之配合比例所調製的各水性液，同樣地製得氣體障壁性薄膜。

繼後，與實施例 11 相同地印刷，然後在厚度約 12 μm 之二軸延伸聚酯薄膜（三菱化學聚酯薄膜（股）製「H100C」上塗覆胺基甲酸酯矽黏合劑（東洋雷頓公司製「AD900」與「CAT-RT85」以質量比 10:1.5 之比例配合），在 80°C 下乾燥 1 分鐘，形成厚度約爲 3 μm 之黏合樹脂層，在該黏合樹脂層上層合上述氣體障壁性薄膜之樹脂層側，再於該聚乙烯醇薄膜面上形成黏合樹脂層，層合厚度 50 μm 之乙烯醋酸乙烯酯共聚合薄膜（塔馬柏里（股）製「SB-7」），在 40°C 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 6 所示。

(48)

表 3

		實施例				
		11	12	13	14	
基材薄膜		PET	PET	PET	PET	
無機薄膜之種類		二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽	
水性 分散 液	(b)成分	種類	(b-2)	(b-2)	(b-2)	(b-2)
			EMAA+Na ⁺	EMAA+Na ⁺	EMAA+Na ⁺	EMAA+Na ⁺
	(c)成分 [二氧化 矽]	種類	(c-1)	(c-2)	(c-3)	(c-1)
		平均粒徑(nm)	1	4	20	1
		官能基	矽烷醇基 烷氧基	矽烷醇基	矽烷醇基	矽烷醇基 烷氧基
	(d)成分	種類	—	—	—	—
			—	—	—	—
各成分質量比		(b)/(c) 70/30	(b)/(c) 60/40	(b)/(c) 80/20	(b)/(c) 30/70	
評估 結果	照相凹版塗覆[200m/分]		可能	可能	可能	可能
	印刷協調性		佳	佳	佳	佳
	水蒸氣透過率 (g/m ² /24hr)		0.2	0.2	0.2	0.2
	透氧率(cc/m ² /24hr/MPa)		6	6	6	5
	95°C沸騰後透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		7	8	8	15
	95°C沸騰後層合強度 (g/15mm 寬)		700	700	700	600
	易裂性		○	○	○	○

98年7月16日修(更)正替換頁

表 4

		實施例				
		15	16	17	18	
基材薄膜		PET	PET	PET	PET	
無機薄膜之種類		二氧化矽	氧化鋁	二氧化矽	二氧化矽	
水性分散液	(b)成分	種類	(b-1)	(b-2)	(b-2)	(b-2)
			EAA	EMAA+Na ⁺	EMAA+Na ⁺	EMAA+Na ⁺
	(c)成分 [二氧化矽]	種類	(c-2)	(c-1)	(c-2)	(c-2)
		平均粒徑(nm)	4	1	4	4
		官能基	矽烷醇基	矽烷醇基 烷氧基	矽烷醇基	矽烷醇基
	(d)成分	種類	—	—	(d-2)	(d-1)
			—	—	噁唑啉系	碳化二 亞胺系
各成分質量比		(b)/(c) 60/40	(b)/(c) 90/10	(b)/(c)/(d) 50/45/5	(b)/(c)/(d) 50/10/40	
評估結果	照相凹版塗覆[200m/分]		可能	可能	可能	可能
	印刷協調性		佳	佳	佳	佳
	水蒸氣透過率 (g/m ² /24hr)		0.4	0.2	0.2	0.2
	透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		5	3	5	3
	95°C沸騰後透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		25	7	7	7
	95°C沸騰後層合強度 (g/15mm 寬)		600	700	700	700
	易裂性		○	○	○	○

9月16日修(更)正替換頁

表 5

			實施例					
			19	20	21	22	23	24
基材薄膜			PET	PET	PET	ONY	ONY	ONY
無機薄膜之種類			二氧化矽	二氧化矽	氧化鋁	二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽
水性分散液	(b)成分	種類	(b-2)	(b-2)	(b-2)	(b-2)	(b-2)	(b-2)
			EMAA +Na ⁺	EMAA +Na ⁺	EMAA +Na ⁺	EMAA +Na ⁺	EMAA +Na ⁺	EMAA +Na ⁺
	(c)成分 [二氧化矽]	種類	—	—	—	(c-2)	(c-2)	—
		平均粒徑 (nm)	—	—	—	4	4	—
		官能基	—	—	—	矽烷醇基	矽烷醇基	—
	(d)成分	種類	(d-2)	(d-1)	(d-1)	—	(d-1)	(d-1)
			噁唑啉系	碳化二亞 胺系	碳化二亞 胺系	—	碳化二亞 胺系	碳化二 亞胺系
各成分質量比			(b)/(d) 90/10	(b)/(d) 60/40	(b)/(d) 60/40	(b)/(c) 60/40	(b)/(c)/(d) 50/45/5	(b)/(d) 90/10
評估結果	照相凹版塗覆 [200m/分]		可能	可能	可能	可能	可能	可能
	印刷協調性		佳	佳	佳	佳	佳	佳
	水蒸氣透過率 (g/m ² /24hr)		0.2	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3
	透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		4	3	3	3	3	3
	95°C沸騰後透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		7	7	7	10	9	10
	95°C沸騰後層合強度 (g/15mm 寬)		700	700	700	700	640	620
	易裂性		○	○	○	○	○	△

98年7月16日修(更)正替換頁

表 6

			實施例		
			25	26	27
基材薄膜			OPVA	OPVA	OPVA
無機薄膜之種類			二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽
水性分散液	(b)成分	種類	(b-2)	(b-2)	(b-2)
			EMAA+Na ⁺	EMAA+Na ⁺	EMAA+Na ⁺
	(c)成分 [二氧化矽]	種類	(c-2)	(c-2)	—
		平均粒徑 (nm)	4	4	—
		官能基	矽烷醇基	矽烷醇基	—
	(d)成分	種類	—	(d-1)	(d-1)
			—	碳化二亞胺系	碳化二亞胺系
各成分質量比			(b)/(c) 60/40	(b)/(c)/(d) 50/45/5	(b)/(d) 90/10
評估結果	照相凹版塗覆 [200m/分]		可能	可能	可能
	印刷協調性		佳	佳	佳
	水蒸氣透過率 (g/m ² /24hr)		0.2	0.2	0.2
	透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		2	2	2
	易裂性		○	○	△

(52)

表 7

			比較例		
			6	7	8
基材薄膜			PET	PET	PET
無機薄膜之種類			二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽
水性分散液	(b)成分	種類	—	(b-2)	(b-1)
			—	EMAA+Na ⁺	EAA
	(c)成分 [二氧化矽]	種類	—	—	—
		平均粒徑(nm)	—	—	—
		官能基	—	—	—
	(d)成分	種類	—	—	—
	各成分質量比		—	僅(b)	僅(b)
評估結果	照相凹版塗覆 [200m/分]		可能	可能	可能
	印刷協調性		佳	不佳	不佳
	水蒸氣透過率 (g/m ² /24hr)		0.5	0.5	0.5
	透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		5	6	5
	95°C沸騰後透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		40	8	39
	95°C沸騰後層合強度 (g/15mm 寬)		400	750	500
	易裂性		x	x	x

(53)

表 8

			比較例		
			9	10	11
基材薄膜			PET	PET	PET
無機薄膜之種類			二氧化矽	二氧化矽	二氧化矽
水性 分散 液	(b)成分	種類	(a-3)	(b-2)+(a-3)	(a-3)
			PVA	EMAA+Na ⁺ +PVA	PVA
	(c)成分 [二氧化矽]	種類	—	—	(c-2)
		平均粒徑(nm)	—	—	4
		官能基	—	—	矽烷醇基
	(d)成分	種類	—	—	—
			—	—	—
各成分質量比			僅(a-3)	(b)/(a-3) 50/50	(a-3)/(c) 50/50
評估 結果	照相凹版塗覆 [200m/分]		不可能	不可能	不可能
	印刷協調性		佳	佳	佳
	水蒸氣透過率 (g/m ² /24hr)		0.1	0.2	0.2
	透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		2	2	2
	95°C沸騰後透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		剝離	50	剝離
	95°C沸騰後層合強度 (g/15mm寬)		0	100	0
	易裂性		x	x	○

實施例 28 ~ 42 及比較例 12 ~ 15

使聚對酞酸乙二酯樹脂（三菱化學（股）製「羅巴貝古斯」）熔融押出，形成薄片，在延伸溫度 95°C、以延伸比 3.3 朝長度方向延伸後，在延伸溫度 110°C、以延伸比

(54)

3.3 朝橫方向延伸，且在 230°C 下熱固定處理，製得厚度 12 μm 之二軸延伸 PET 薄膜（以下稱為 OPET）。在該薄膜之一側表面上塗覆增黏塗覆液（A-1）予以乾燥，形成厚度 0.1 μm 之增黏塗覆層。

然後，使用真空蒸熔裝置，在 1×10^{-5} Torr 之真空下使 SiO 以高周波加熱方式蒸發，在增黏塗覆層上形成薄膜厚度約為 20nm 之無機薄膜。另外，使上述調製的水性液（a）～（d）各成分以表 9 所示之配合比例混合，調製塗覆液。

使用該塗覆液，在所得的無機薄膜蒸熔薄膜之無機薄膜面上，以照相凹版輥塗覆方式、濕式厚度為 2.9 g/m^2 、薄膜行走速度 200m/分進行塗覆，以 90°C 之熱風乾燥 5 秒，製得具有厚度 0.4 μm 之塗覆層（樹脂層）的氣體障壁性層合薄膜。透明性與未塗覆之無機薄膜同等。另外，在該氣體障壁性薄膜之塗覆面側上以照相凹版輥印刷機印刷（使用拉音谷迪谷（股）製羅頓魯恩（譯音）油墨「ECOS970 白」與「GUNT 溶劑」以質量比 100:30 之比例配合的油墨）。

然後，在所得的氣體障壁性薄膜之印刷面上塗覆胺基甲酸酯系黏合劑（東洋摩頓（譯音）公司製「AD900」與「CAT-RT85」以 10:1.5 比例配合），在 80°C 下乾燥 1 分鐘，形成厚度約為 3 μm 之黏合樹脂層，且在該黏合樹脂層上層合未延伸聚丙烯薄膜厚度為 60 μm 之未延伸聚丙烯薄膜（東洋紡績（股）製「巴雷（譯音）薄膜-CT

(55)

P1146」)，在 40°C 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

實施例 43

使聚對酞酸乙二酯樹脂（熔融黏度 0.65）熔融押出，使薄片在延伸溫度 95°C、以延伸比 3.5 朝長度方向延伸後，將增黏塗覆液 <A-2> 藉由線內塗覆法塗覆，在延伸溫度 110°C、以延伸比 3.5 朝橫方向延伸，在 230°C 下進行熱固定處理，製得具有厚度 0.1 μ m 之增黏塗覆層的二軸延伸聚對酞酸乙二酯薄膜。除另外使用表 9 所示之配合外，與實施例 28 相同地製得氣體障壁性層合薄膜及層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

實施例 44

於實施例 37 中，除製作氣體障壁性層合薄膜，在 60°C 下加熱處理 3 日外，同樣地製得氣體障壁性層合薄膜及層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

實施例 45

於實施例 37 中，除在氣體障壁性層合薄膜之印刷面上形成黏合樹脂層，層合厚度 15 μ m 之二軸延伸耐龍 6 薄膜（三菱樹脂（股）製「SN-15」），另外，同樣地在該二軸延伸耐龍 6 薄膜面上形成黏合樹脂層，層合厚度

(56)

60 μm 之未延伸聚丙烯薄膜（東洋紡績（股）製「巴雷薄膜 CTP1146」），在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱處理 3 日外，同樣地製得氣體障壁性層合薄膜及層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

實施例 46 及 47

使耐龍 6（三菱化學（股）製「羅巴米頓（譯音）1020CA」）在 280 $^{\circ}\text{C}$ 下藉由押出機押出，以冷卻桶急冷、固定，製得薄片。使該薄片在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下朝縱方向延伸 3 倍，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下朝寬度方向延伸 3 倍，在 215 $^{\circ}\text{C}$ 下進行熱固定處理，製得厚度 15 μm 之二軸延伸耐龍薄膜（以下稱為 ONY）。然後，以表 9 所示之配合、與實施例 28 相同地製得設置有增黏塗覆層、無機薄膜、水性塗覆層（樹脂層）之氣體障壁性層合薄膜後，相同地於其上實施印刷。

然後，在該氣體障壁性薄膜之印刷面上，與實施例 28 相同地形成黏合樹脂層，在該黏合樹脂層上層合厚度約 12 μm 之二軸延伸聚酯薄膜（三菱化學聚酯薄膜（股）製「H100C」，且在該耐龍薄膜面上形成與上述相同的黏合樹脂層，層合厚度 60 μm 之未延伸聚丙烯薄膜（東洋紡績（股）製「巴雷薄-CT P1146」），在 40 $^{\circ}\text{C}$ 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

實施例 48 及 49

(57)

使平均聚合度 2600、皂化度 99.5 莫耳%之聚乙烯醇樹脂以水溶解，製得 48 質量%含水之聚乙烯醇。使該含水之聚乙烯醇以押出機押出，製得薄片。使該薄片在 90°C 朝縱方向延伸 3 倍，在 110°C 下朝橫方向延伸 3 倍，在 200°C 下進行熱固定處理，製得厚度 12 μm 之二軸延伸聚乙烯醇薄膜（以下稱爲 OPVA）。然後，以表 9 所示之配合、與實施例 28 相同地製得設置有增黏塗覆層、無機薄膜、水性塗覆層（樹脂層）之氣體障壁性層合薄膜後，相同地實施印刷。

繼後，在厚度約 12 μm 之二軸延伸聚酯薄膜（三菱化學聚酯薄膜（股）製「H100C」上塗覆胺基甲酸酯矽黏合劑（東洋雷頓公司製「AD900」與「CAT-RT85」以質量比 10:1.5 之比例配合），在 80°C 下乾燥 1 分鐘，形成厚度約爲 3 μm 之黏合樹脂層，在該黏合樹脂層上層合上述氣體障壁性薄膜之印刷面，再於該聚乙烯醇薄膜面上形成黏合樹脂層，層合厚度 50 μm 之乙烯醋酸乙烯酯共聚合薄膜（塔馬柏里（譯音）（股）製「SB-7」），在 40°C 下進行蝕刻 3 日，製得層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

實施例 50

於實施例 28 之無機薄膜形成時，以使鋁蒸發，使用氣體流量控制裝置供應氧氣，以 1×10^{-4} Torr 進行蒸熔，形成厚度約爲 20nm 之鋁（氧化鋁）薄膜、且使 (a) ~

(58)

(d) 各成分之量比如表 9 所示，取代在增黏塗覆層上使氧化矽（二氧化矽）蒸熔外，同樣地製得層合薄膜及層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

實施例 51

於實施例 49 中，除在沒有形成增黏塗覆層下製作無機薄膜外，同樣地製得氣體障壁性層合薄膜及層合體。有關所得的層合體，進行上述之評估。結果如表 10 所示。

(59)

表 9

	基材 薄膜	增黏 塗覆	無機 薄膜	(a)聚 乙烯 醇	(b)乙 烯·不 飽和羧 酸共聚 物	(c)無機 粒子	(d)交 聯劑	(a)/(b)/ (c)/(d) 重量比	層合薄 膜加熱
實施例 28	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-1	c-2	d-1	5/60/30/8	無
實施例 29	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-1	c-2	d-1	30/20/45/5	無
實施例 30	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	5/70/20/5	無
實施例 31	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	30/20/45/5	無
實施例 32	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	15/60/20/5	無
實施例 33	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	15/20/70/5	無
實施例 34	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	10/50/38/2	無
實施例 35	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	10/30/30/30	無
實施例 36	OPET	A-1	二氧化矽	a-3	b-2	c-2	d-1	70/10/15/5	無
實施例 37	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	無
實施例 38	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-3	d-1	20/30/45/5	無
實施例 39	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-1	d-1	20/30/45/5	無
實施例 40	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-2	20/30/45/5	無
實施例 41	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-3	20/30/45/5	無
實施例 42	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-4	20/30/45/5	無
實施例 43	OPET	A-2	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	無
實施例 44	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	有
實施例 45	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	無
實施例 46	ONY	A-1	二氧化矽	a-2	b-1	c-2	d-1	5/60/30/5	無
實施例 47	ONY	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	30/20/45/5	無
實施例 48	OPVA	A-1	二氧化矽	a-2	b-1	c-2	d-1	5/60/30/5	無
實施例 49	OPVA	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	c-2	d-1	30/20/45/5	無
實施例 50	OPET	A-1	氧化鋁	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	無
實施例 51	OPET	無	氧化鋁	a-2	b-2	c-2	d-1	20/30/45/5	無
比較例 12	OPET	A-1	二氧化矽	—	—	—	—	—	無
比較例 13	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-1	—	—	80/20/0/0	無
比較例 14	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	—	—	80/20/0/0	無
比較例 15	OPET	A-1	二氧化矽	a-2	b-2	—	—	20/80/0/0	無

(60)

表 10

	照相凹版塗覆 (200m/min)*	印刷 協調 性	水蒸氣 透過率 (g/m ² /24 hr)	透氧率 (cc/m ² / 24hr/ MPa)	透氧率 (cc/m ² /24hr/MPa)		層合強度(g/15mm)	
					95°C 沸 騰後	120°C 蒸餾後	95°C 沸 騰後	120°C 蒸 餾後
實施例 28	可能	佳	0.2	2	5	9	550	400
實施例 29	可能	佳	0.2	2	5	9	500	300
實施例 30	可能	佳	0.3	2	4	7	600	400
實施例 31	可能	佳	0.2	2	5	7	450	300
實施例 32	可能	佳	0.2	2	4	7	480	300
實施例 33	可能	佳	0.2	2	3	6	550	400
實施例 34	可能	佳	0.2	2	4	7	620	400
實施例 35	可能	佳	0.2	2	4	8	500	350
實施例 36	可能	佳	0.1	1	7	10	300	200
實施例 37	可能	佳	0.1	2	3	6	600	420
實施例 38	可能	佳	0.2	2	4	7	600	400
實施例 39	可能	佳	0.2	2	3	6	620	420
實施例 40	可能	佳	0.2	2	4	7	600	400
實施例 41	可能	佳	0.2	2	5	9	550	400
實施例 42	可能	佳	0.2	2	6	10	530	380
實施例 43	可能	佳	0.2	2	3	6	620	450
實施例 44	可能	佳	0.1	2	3	3	680	500
實施例 45	可能	佳	0.1	2	4	7	530	330
實施例 46	可能	佳	0.3	3	7	10	600	400
實施例 47	可能	佳	0.3	3	5	9	520	380
實施例 48	可能	佳	0.05	0.5	—	—	—	—
實施例 49	可能	佳	0.05	0.5	—	—	—	—
實施例 50	可能	佳	0.2	2	4	6	620	420
實施例 51	可能	佳	0.2	2	5	10	320	200
比較例 12	—	佳	3.0	50	100	250	580	400
比較例 13	不可能	佳	0.4	4	52	剝離	50	剝離
比較例 14	不可能	佳	0.4	4	50	剝離	10	剝離
比較例 15	不可能	不佳	0.6	6	48	50	120	50

* 照相凹版塗覆 不可能為 200m/min 時，以 50m/min 塗覆且製作試料。

表 3~8、10 中所示之水蒸氣透過率及透氧率，係為

102年9月26日修(更)正替換頁

102. 9. 26

實施印刷且層合的層合體之數值，惟在沒有實施印刷下進行層合所得的層合體之水蒸氣透過率及透氧率，皆為經實施印刷之層合體之值以下。

〔產業上利用價值〕

本發明之氣體障壁性塑膠薄膜，係廣泛利用於必須遮斷水蒸氣或氧氣等各種氣體之物品包裝、例如為防止食品或工業用品及醫藥品等變質時之包裝。而且，除包裝用途外，亦可使用作為液晶顯示元件、太陽電池、電磁波護罩、觸控板、EL用基板、濾色器等使用的透明導電片或真空斷熱材料。

102年9月26日修(更)正替換頁

空白頁

十、申請專利範圍

1. 一種氣體障壁性層合薄膜，其特徵為具有在至少一面基材薄膜上所形成的無機薄膜面上塗覆含有 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、及 (c) 平均粒徑為 1~20nm，且具有矽烷醇基之二氧化矽粒子之水性分散液所成的樹脂層，於層合薄膜的樹脂層面上，於濕式厚度為 2.9g/m^2 、薄膜行走速度 200m/分之照相凹版印刷中進行 20% 協調印刷後之真圓度小於 1.5，且沒有網點脫離的狀態，又，水蒸氣透過率為 $0.05\sim 0.4\text{g/m}^2/24\text{hr}$ ，透氧率為 $0.5\sim 6\text{cc/m}^2/24\text{hr/MPa}$ 。

2. 一種氣體障壁性層合薄膜，其特徵為具有在至少一面基材薄膜上所形成的無機薄膜面上塗覆含有 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、與至少一種選自 (c) 平均粒徑為 1~20nm，且具有矽烷醇基之二氧化矽粒子及 (d) 交聯劑之水性分散液所成的樹脂層，於層合薄膜的樹脂層面上，於濕式厚度為 2.9g/m^2 、薄膜行走速度 200m/分之照相凹版印刷中進行 20% 協調印刷後之真圓度小於 1.5，且沒有網點脫離的狀態，又，水蒸氣透過率為 $0.05\sim 0.4\text{g/m}^2/24\text{hr}$ ，透氧率為 $0.5\sim 6\text{cc/m}^2/24\text{hr/MPa}$ 。

3. 一種氣體障壁性層合薄膜，其特徵為具有在至少一面基材薄膜上所形成的無機薄膜面上塗覆含有 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 平均粒徑為 1~20nm，且具有矽烷醇基之二氧化矽粒子、及 (d) 交聯劑之水性分散液所成的樹脂層，於層合薄膜的樹脂層面

上，於濕式厚度為 2.9g/m^2 、薄膜行走速度 200m/分 之照相凹版印刷中進行 20% 協調印刷後之真圓度小於 1.5，且沒有網點脫離的狀態，又，水蒸氣透過率為 $0.05\sim 0.4\text{g/m}^2/24\text{hr}$ ，透氧率為 $0.5\sim 6\text{cc/m}^2/24\text{hr/MPa}$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之層合薄膜，其中 (a) 聚乙烯醇之皂化度為 90% 以上。

5. 如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之層合薄膜，其中 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物含有乙烯·不飽和羧酸共聚物之中和物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之層合薄膜，其中 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物之中和物為乙烯·不飽和羧酸共聚物之鹼金屬鹽。

7. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之層合薄膜，其中 (d) 交聯劑至少含有一種選自噁唑啉基、碳化二醯亞胺 (carbodiimide) 基、環氧基及異氰酸酯基。

8. 如申請專利範圍第 1 項之層合薄膜，其中於樹脂層中對 (a) 成分、(b) 成分及 (c) 成分之合計固形成分量而言，至少滿足一個 (a) 聚乙烯醇之含量為 10~95 質量%、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物之含量為 3~80 質量%、及 (c) 無機粒子之含量為 2~80 質量% 所成的各含量。

9. 如申請專利範圍第 2 項之層合薄膜，其中於樹脂層中對 (b) 成分、(c) 成分及 (d) 成分之合計固形成分量而言，至少滿足一個 (c) 無機粒子之含量為 5~75 質

量%、及 (d) 交聯劑之含量為 3~50 質量%所成的各含量。

10.如申請專利範圍第 3 項之層合薄膜，其中於樹脂層中對 (a) 成分、(b) 成分、(c) 成分及 (d) 成分之合計固形成分量而言，至少滿足一個 (a) 聚乙稀醇之含量為 5~70 質量%、(b) 乙稀·不飽和羧酸共聚物之含量為 10~70 質量%、(c) 無機粒子之含量為 20~70 質量%、及 (d) 交聯劑之含量為 2~30 質量%所成的各含量。

11.如申請專利範圍第 1 或 8 項之層合薄膜，其中聚乙稀醇與乙稀·不飽和羧酸共聚物之含有比例以質量比為 95:5~25:75。

12.如申請專利範圍第 3 或 10 項之層合薄膜，其中於樹脂層中至少滿足一個下述 (i)~(iii) 之各含有比例 (i) (a) 聚乙稀醇與 (b) 乙稀·不飽和羧酸共聚物之含有比例 [(a)/(b)] 以質量比為 90/10~5/95、(ii) 對 (a) 聚乙稀醇與 (b) 乙稀·不飽和羧酸共聚物之合計量而言 (c) 無機粒子的含有比例 [(a)+(b)/(c)] 以質量比為 25/75~90/10、及 (iii) (b) 乙稀·不飽和羧酸共聚物與 (d) 交聯劑之含有比例 [(b)/(d)] 以質量比為 98/2~40/60。

13.如申請專利範圍第 1~3 或 8~10 項中任一項之層合薄膜，其中樹脂層之厚度為 0.05~10 μ m。

14.如申請專利範圍第 1~3 或 8~10 項中任一項之層合薄膜，其中基材薄膜與無機薄膜之間具有增黏塗覆層

(anchor coat layer) 。

15.如申請專利範圍第 14 項之層合薄膜，其中增黏塗覆層至少含有一種選自聚酯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂、含有噁唑啉基之樹脂、含碳化二亞胺基之樹脂、含環氧基之樹脂、含異氰酸酯基之樹脂、及此等之共聚物。

16.如申請專利範圍第 1~3 或 8~10 項中任一項之層合薄膜，其中無機薄膜係由至少一種選自氧化矽、氧化鋁及鹼所成。

17.如申請專利範圍第 1~3 或 8~10 項中任一項之層合薄膜，其中基材薄膜係由至少一種選自聚酯、聚醯胺及聚乙烯醇所成。

18.一種氣體障壁性層合薄膜之製造方法，其特徵為至少具有 (A) 在至少一面之基材薄膜上藉由蒸著法形成無機薄膜的步驟、及 (B) 在該無機薄膜面上塗覆混合 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、及 (c) 平均粒徑為 1~20nm，且具有矽烷醇基之二氧化矽粒子所得的水性分散液之步驟；於層合薄膜的樹脂層面上，於濕式厚度為 2.9g/m^2 、薄膜行走速度 200m/分之照相凹版印刷中進行 20%協調印刷後之真圓度小於 1.5，且沒有網點脫離的狀態，又，水蒸氣透過率為 $0.05\sim 0.4\text{ g/m}^2/24\text{hr}$ ，透氧率為 $0.5\sim 6\text{ cc/m}^2/24\text{hr/MPa}$ 。

19.一種氣體障壁性層合薄膜之製造方法，其特徵為具有 (A) 在至少一面之基材薄膜上藉由蒸著法形成無機

薄膜的步驟、及 (B) 在該無機薄膜面上塗覆含有 (b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、與至少一種選自 (c) 平均粒徑為 1~20nm，且具有矽烷醇基之二氧化矽粒子及 (d) 交聯劑所成之水性分散液的步驟；於層合薄膜的樹脂層面上，於濕式厚度為 2.9g/m^2 、薄膜行走速度 200m/分之照相凹版印刷中進行 20%協調印刷後之真圓度小於 1.5，且沒有網點脫離的狀態，又，水蒸氣透過率為 $0.05\sim 0.4\text{g/m}^2/24\text{hr}$ ，透氧率為 $0.5\sim 6\text{cc/m}^2/24\text{hr/MPa}$ 。

20. 一種氣體障壁性層合薄膜之製造方法，其特徵為具有 (A) 在至少一面之基材薄膜上藉由蒸著法形成無機薄膜的步驟、及 (B) 在該無機薄膜面上塗覆混合 (a) 聚乙烯醇、(b) 乙烯·不飽和羧酸共聚物、(c) 平均粒徑為 1~20nm，且具有矽烷醇基之二氧化矽粒子及 (d) 交聯劑所得的水性分散液之步驟；於層合薄膜的樹脂層面上，於濕式厚度為 2.9g/m^2 、薄膜行走速度 200m/分之照相凹版印刷中進行 20%協調印刷後之真圓度小於 1.5，且沒有網點脫離的狀態，又，水蒸氣透過率為 $0.05\sim 0.4\text{g/m}^2/24\text{hr}$ ，透氧率為 $0.5\sim 6\text{cc/m}^2/24\text{hr/MPa}$ 。

21. 如申請專利範圍第 18~20 項中任一項之層合薄膜的製造方法，其中於該無機薄膜形成後、樹脂層形成後、或該兩者時，實施 60°C 以上之加熱處理。

22. 一種氣體障壁性層合體，其特徵為在如申請專利範圍第 1~17 項中任一項之層合薄膜上至少層合一種選自塑膠薄膜及紙所成。

23.如申請專利範圍第 22 項之層合體，其中基材薄膜為二軸延伸聚酯薄膜，在層合薄膜之樹脂層面上層合厚度為 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 之未延伸聚丙烯薄膜所成，或順序層合厚度為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之二軸延伸耐龍 6 薄膜與厚度為 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 之未延伸聚丙烯薄膜所成的層合體，在 95°C 下進行熱水處理 30 分鐘後之透氧率為 $30 \text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}/\text{MPa}$ 以下。

24.如申請專利範圍第 22 項之層合體，其中基材薄膜為二軸延伸聚酯薄膜，在層合薄膜之樹脂層面上層合厚度為 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 之未延伸聚丙烯薄膜所成，或順序層合厚度為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之二軸延伸耐龍 6 薄膜與厚度 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 之未延伸聚丙烯薄膜所成的層合體，在 120°C 下進行熱水處理 30 分鐘後之透氧率為 $20 \text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}/\text{MPa}$ ($10 \text{fmol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$) 以下。

25.如申請專利範圍第 22 項之層合體，其中基材薄膜為二軸延伸聚醯胺薄膜，在層合薄膜之樹脂層面側上層合厚度為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之二軸延伸聚酯薄膜所成，且在基材薄膜面側上層合厚度為 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 之未延伸聚丙烯薄膜所成，在 95°C 下進行熱水處理 30 分鐘後之透氧率為 $20 \text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}/\text{MPa}$ 以下。

26.如申請專利範圍第 22 項之層合體，其中基材薄膜為二軸延伸聚醯胺薄膜，在層合薄膜之樹脂層面側上層合厚度為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之二軸延伸聚酯薄膜所成，且在基材薄膜面側上層合厚度為 $30 \sim 200 \mu\text{m}$ 之未延伸聚丙烯薄膜所成，在 120°C 下進行熱水處理 30 分鐘後之透氧率為 $20 \text{cc}/\text{m}^2/24\text{hr}/\text{MPa}$ 以下。