



(10) 授权公告号 CN 114258346 B

(45) 授权公告日 2025.03.14

(21) 申请号 202080059584.3

(22) 申请日 2020.08.21

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114258346 A

(43) 申请公布日 2022.03.29

(30) 优先权数据
2019-152815 2019.08.23 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/031678 2020.08.21

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/039646 JA 2021.03.04

(73) 专利权人 株式会社可乐丽
地址 日本冈山县仓敷市酒津1621番地

(72) 发明人 石原久

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

专利代理人 马倩 初明明

(51) Int.Cl.
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
B32B 27/34 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)
B65D 30/08 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2008056861 A, 2008.03.13
JP 2019064074 A, 2019.04.25
JP 2019104161 A, 2019.06.27
W0 2019004324 A1, 2019.01.03

审查员 王东辰

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

多层结构体、真空包装袋和真空绝热体

(57) 摘要

多层结构体,其依次具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z),基材(X)由双轴拉伸聚乙烯醇系树脂膜形成,外涂层(Z)包含改性聚乙烯醇(A),所述改性聚乙烯醇(A)具有乙烯醇单元(a)和除前述乙烯醇单元(a)之外的具有极性基团的单体单元(b),外涂层(Z)的厚度为0.003 μm以上且5 μm以下。

1. 多层结构体,其依次具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z),
基材(X)由双轴拉伸聚乙烯醇系树脂膜形成,
外涂层(Z)包含改性聚乙烯醇(A),所述改性聚乙烯醇(A)具有乙烯醇单元(a)和除所述乙烯醇单元(a)之外的具有极性基团的单体单元(b),
外涂层(Z)的厚度为 $0.003\mu\text{m}$ 以上且 $1\mu\text{m}$ 以下,
构成改性聚乙烯醇(A)的全部单体单元中的具有极性基团的单体单元(b)的比例为0.05摩尔%以上且30摩尔%以下,
外涂层(Z)中的改性聚乙烯醇(A)的含量为70质量%以上。
2. 根据权利要求1所述的多层结构体,其中,所述极性基团为选自羧基、酯基和硅烷醇基中的至少1种。
3. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,通过下述步骤(1)~(3)而求出的最大强度比 $(I(B)/I(C)_{\text{MAX}})$ 为1.20以上,
 - (1) 在外涂层(Z)的表面任意选择的5个部位,利用TOF-SIMS来进行深度方向的分析;
 - (2) 针对检测出的每个碎片,求出各测定部位的碎片的最大强度的平均值 $(I(B))$ 、以及各测定部位的测定开始点与最大强度测定点的中间测定点处的强度的平均值 $(I(C))$,将它们比值作为强度比 $(I(B)/I(C))$;
 - (3) 将求出的每个碎片的强度比 $(I(B)/I(C))$ 之中最大的强度比作为最大强度比 $(I(B)/I(C)_{\text{MAX}})$ 。
4. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其还具备除基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z)之外的其它层(J)。
5. 根据权利要求4所述的多层结构体,其具备至少两层的所述其它层(J),在所述至少两层的其它层(J)之间具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z)。
6. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,所述双轴拉伸聚乙烯醇系树脂膜是以乙烯单元含量为10摩尔%以上且65摩尔%以下、皂化度为90摩尔%以上的乙烯-乙醇共聚物作为主成分的双轴拉伸膜。
7. 根据权利要求1或2所述的多层结构体,其中,在基于ASTM F 392的Gelbo Flex试验中反复进行3次往复移动后,在 40°C 、载气侧为0%RH、供氧侧为90%RH的条件下基于JIS K7126而测得的透氧度为 $2.0\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 以下。
8. 真空包装袋,其包含权利要求1~7中任一项所述的多层结构体。
9. 真空绝热体,其具备权利要求8所述的真空包装袋和配置在所述真空包装袋的内部的芯材,所述内部进行了减压。

多层结构体、真空包装袋和真空绝热体

技术领域

[0001] 本发明涉及多层结构体、真空包装袋和真空绝热体。

背景技术

[0002] 以往,作为冰箱、住宅绝热壁、贮藏罐等中使用的绝热体而广泛使用聚氨酯泡沫。近年来,作为代替其的绝热体,还使用真空绝热体。真空绝热体能够以更薄更轻的形态实现与由氨基甲酸酯泡沫形成的绝热体所带来的绝热特性同等的绝热特性。真空绝热体作为为了对热泵应用机器等热移动机器、蓄热机器、居住空间、车辆内空间等进行绝热而使用的绝热体,其用途和需求逐渐扩展。

[0003] 作为真空绝热体,可列举出例如具备真空包装袋和芯材的构成,所述芯材配置在被该真空包装袋包围的内部,对真空包装袋要求的特性之一是阻隔性。因此,提出了阻隔性得以提高的真空包装袋和其中使用的阻隔性膜。

[0004] 例如,专利文献1中,作为气体阻隔性得以提高的真空包装袋中使用的膜,记载了下述气体阻隔性膜,其在乙烯-乙烯醇共聚物膜的单面具有蒸镀膜,且以与该蒸镀膜邻接的方式具有涂层,所述涂层的聚乙烯醇中包含无机物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2008-114520号公报。

发明内容

[0008] 发明所要解决的问题

[0009] 然而,对于上述以往的气体阻隔膜而言,例如,在真空绝热体等的制造过程中承受拉伸、弯曲等物理应力时,阻隔性有时会降低。

[0010] 本发明的目的在于,提供在承受弯曲等物理应力时也能够维持高阻隔性的多层结构体、真空包装袋和真空绝热体。

[0011] 用于解决问题的方案

[0012] 即,本发明通过提供下述方案来实现:

[0013] [1] 多层结构体,其依次具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z),基材(X)由双轴拉伸聚乙烯醇系树脂膜形成,外涂层(Z)包含改性聚乙烯醇(A),所述改性聚乙烯醇(A)具有乙烯醇单元(a)和除前述乙烯醇单元(a)之外的具有极性基团的单体单元(b),外涂层(Z)的厚度为 $0.003\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下;

[0014] [2] 根据[1]的多层结构体,其中,构成改性聚乙烯醇(A)的全部单体单元中的具有极性基团的单体单元(b)的比例为0.05摩尔%以上且30摩尔%以下;

[0015] [3] 根据[1]或[2]的多层结构体,其中,前述极性基团为选自羧基、酯基和硅烷醇基中的至少1种;

[0016] [4] 根据[1]~[3]中任一项的多层结构体,其中,通过下述步骤(1)~(3)而求出的

最大强度比 $(I(B)/I(C)_{\text{MAX}})$ 为1.20以上,

[0017] (1) 在外涂层(Z)的表面任意选择的5个部位,利用TOF-SIMS来进行深度方向的分析。

[0018] (2) 针对检测出的每个碎片,求出各测定部位的碎片的最大强度的平均值 $(I(B))$ 、以及各测定部位的测定开始点与最大强度测定点的中间的测定点处的强度的平均值 $(I(C))$,将它们的比值作为强度比 $(I(B)/I(C))$ 。

[0019] (3) 将求出的每个碎片的强度比 $(I(B)/I(C))$ 之中最大的强度比作为最大强度比 $(I(B)/I(C)_{\text{MAX}})$ 。

[0020] [5] 根据[1]~[4]中任一项的多层结构体,其还具备除基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z)之外的其它层(J);

[0021] [6] 根据[5]的多层结构体,其具备至少两层的前述其它层(J),在前述至少两层的其它层(J)之间具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z);

[0022] [7] 根据[1]~[6]中任一项的多层结构体,其中,前述双轴拉伸聚乙烯醇系树脂膜是以乙烯单元含量为10摩尔%以上且65摩尔%以下、皂化度为90摩尔%以上的乙烯-乙烯醇共聚物作为主成分的双轴拉伸膜;

[0023] [8] 根据[1]~[7]中任一项的多层结构体,其中,在基于ASTM F392的Gelbo Flex试验中反复进行3次往复移动后,在40°C、0%RH(载气侧)、90%RH(供氧侧)的条件下基于JIS K7126而测得的透氧度为 $2.0\text{ml}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$ 以下;

[0024] [9] 真空包装袋,其包含[1]~[8]中任一项的多层结构体;

[0025] [10] 真空绝热体,其具备[9]的真空包装袋和配置在前述真空包装袋的内部的芯材,前述内部进行了减压。

[0026] 发明效果

[0027] 根据本发明,可提供在承受弯曲等物理应力时也能够维持高阻隔性的多层结构体、真空包装袋和真空绝热体。

附图说明

[0028] 图1是表示使用实施例4的TOF-SIMS得到的深度方向分析中的 SiO_2 的测定结果之一的图。

具体实施方式

[0029] 本说明书中,“气体阻隔性”在没有特别说明的情况下是指阻隔除水蒸气之外的气体的性能。此外,在该说明书中简写为“阻隔性”时,是指气体阻隔性和水蒸气阻隔性这两种阻隔性。此外,有时将“承受弯曲等物理应力时也能够维持高阻隔性”的性质表现为“耐弯曲性”。

[0030] (多层结构体)

[0031] 本发明的多层结构体依次具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z),基材(X)由双轴拉伸聚乙烯醇系树脂膜(以下有时简写为“双轴拉伸PVA系树脂膜”)形成,外涂层(Z)包含改性聚乙烯醇(A)(以下有时简写为“改性PVA(A)”),所述改性聚乙烯醇(A)具有乙烯醇单元(a)和除前述乙烯醇单元(a)之外的具有极性基团的单体单元(b),外涂层(Z)的厚度为

0.003 μm 以上且5 μm 以下。本发明的多层结构体通过在基材(X)上具备无机蒸镀层(Y),且以特定的厚度具备包含改性PVA(A)的外涂层(Z),从而呈现显示出良好耐弯曲性的倾向。需要说明的是,该多层结构体中,基材(X)与无机蒸镀层(Y)可以直接接触,也可以夹设有其它层。同样地,无机蒸镀层(Y)与外涂层(Z)可以直接接触,也可以夹设有其它层,无机蒸镀层(Y)与外涂层(Z)优选直接接触。此外,该多层结构体中,可以在基材(X)的两侧分别设置有无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z)。

[0032] (基材(X))

[0033] 本发明的多层结构体通过具有由双轴拉伸PVA系树脂膜形成的基材(X),从而显示优异的气体阻隔性。此外,基材(X)通过由双轴拉伸PVA系树脂膜构成,从而与后述无机蒸镀层(Y)的亲水性提高,耐弯曲性提高。

[0034] 双轴拉伸PVA系树脂膜是以PVA系树脂作为主成分的双轴拉伸膜。主成分是指以质量基准计含量最多的成分。作为基材(X)、即双轴拉伸PVA系树脂膜中的PVA系树脂的含量,优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上,进一步优选为99质量%以上。

[0035] 作为PVA系树脂,只要具有乙烯酯单元经皂化而成的乙醇单元即可,可列举出例如聚乙烯醇(以下有时简称为“PVA”)树脂和乙烯-乙醇共聚物(以下有时简称为“EVOH”)树脂。其中,从得到耐弯曲性更优异的多层结构体的观点出发,作为PVA系树脂,优选为EVOH树脂。即,基材(X)优选由双轴拉伸EVOH树脂膜形成。

[0036] 作为PVA树脂,可列举出例如将乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和叔碳酸乙烯酯等乙烯酯单独聚合,接着进行皂化而得的PVA树脂。此外,本发明中的PVA树脂可以为经共聚改性或后改性而得的改性PVA树脂。乙烯酯的均聚和乙烯酯均聚物的皂化可通过公知方法来进行。此外,共聚改性PVA树脂通过例如使前述乙烯酯与能够与乙烯酯共聚的不饱和单体进行共聚后,再进行皂化来制造,其改性量通常小于10摩尔%。

[0037] 作为能够与乙烯酯共聚的不饱和单体,可列举出例如乙烯、丙烯、异丁烯、 α -辛烯、 α -十二碳烯、 α -十八碳烯等烯烃;3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇等含羟基的 α -烯烃及其酰基化物等衍生物;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、十一碳烯酸等不饱和酸、其盐、单酯或二烷基酯;丙烯腈、甲基丙烯腈等腈;双丙酮丙烯酰胺、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等酰胺;乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烃磺酸或其盐;烷基乙烯基醚、二甲基烯丙基乙烯基酮、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯、乙烯基碳酸亚乙酯、2,2-二烷基-4-乙烯基-1,3-二氧戊环、甘油单烯丙基醚、3,4-二乙酰氧基-1-丁烯等乙烯基化合物;乙酸异丙烯酯、1-甲氧基乙烯基乙酸酯等取代乙酸乙烯酯;偏二氯乙烯、1,4-二乙酰氧基-2-丁烯、碳酸亚乙烯酯等。

[0038] 后改性PVA树脂通过利用例如乙酰乙酸酯化、缩醛化、氨基甲酸酯化、醚化、接枝化、磷酸酯化、氧亚烷基化等方法对PVA进行后改性来获得。

[0039] 本发明中,PVA树脂的粘均聚合度优选为1100以上、更优选为1200以上。此外,PVA树脂的粘均聚合度优选为4000以下、更优选为2600以下。若PVA树脂的粘均聚合度为1100以上,则所得真空包装袋的机械强度变得良好,故而优选。另一方面,若粘均聚合度为4000以下,则制膜和拉伸时的加工性变得良好,故而优选。此外,PVA树脂的皂化度优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,进一步优选为99摩尔%以上。此外,PVA树脂的皂化度可以为

100摩尔%以下,也可以为99.9摩尔%以下。若皂化度在上述范围内,则耐水性提高,对于湿度的气体阻隔性变得良好,故而优选。PVA树脂的粘均聚合度和皂化度可按照JIS K 6726 (1994)记载的方法进行测定。

[0040] EVOH树脂通常通过将乙烯与乙酸乙烯酯、甲酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯和叔碳酸乙烯酯等乙烯酯的共聚物进行皂化而得到。乙烯与乙烯酯的共聚物的制造和皂化可通过公知的方法来进行。EVOH树脂的乙烯酯成分的皂化度优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,进一步优选为99摩尔%以上。通过将皂化度设为90摩尔%以上,从而能够提高气体阻隔性。EVOH树脂的皂化度可以为100摩尔%以下,也可以为99.99摩尔%以下。EVOH树脂的皂化度通过进行核磁共振($^1\text{H-NMR}$)测定,测定乙烯酯结构中包含的氢原子的峰面积和乙烯醇结构中包含的氢原子的峰面积来求出。

[0041] EVOH树脂的乙烯单元含量优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上,进一步优选为20摩尔%以上,更进一步优选为25摩尔%以上。此外,EVOH树脂的乙烯单元含量优选为65摩尔%以下,更优选为55摩尔%以下,进一步优选为50摩尔%以下。若乙烯单元含量为10摩尔%以上,则呈现能够良好地保持高湿度下的气体阻隔性和耐弯曲性的倾向。另一方面,若乙烯单元含量为65摩尔%以下,则能够提高气体阻隔性。EVOH树脂的乙烯单元含量可通过NMR法来求出。

[0042] 此外,EVOH树脂可以在不损害本发明目的的范围具有源自除乙烯、乙烯酯及其皂化物之外的其它单体的单元。EVOH树脂具有前述其它单体单元时,前述其它单体单元相对于EVOH树脂的全部单体单元的含量为30摩尔%以下,更优选为20摩尔%以下,进一步优选为10摩尔%以下,特别优选为5摩尔%以下。此外,EVOH树脂具有源自上述其它单体的单元时,其下限值可以为0.05摩尔%,也可以为0.10摩尔%。作为前述其它单体,可列举出例如丙烯、丁烯、戊烯、己烯等烯烃;3-酰氧基-1-丙烯、3-酰氧基-1-丁烯、4-酰氧基-1-丁烯、3,4-二酰氧基-1-丁烯、3-酰氧基-4-甲基-1-丁烯、4-酰氧基-2-甲基-1-丁烯、4-酰氧基-3-甲基-1-丁烯、3,4-二酰氧基-2-甲基-1-丁烯、4-酰氧基-1-戊烯、5-酰氧基-1-戊烯、4,5-二酰氧基-1-戊烯、4-酰氧基-1-己烯、5-酰氧基-1-己烯、6-酰氧基-1-己烯、5,6-二酰氧基-1-己烯、1,3-二乙酰氧基-2-亚甲基丙烷等具有酯基的烯烃或其皂化物;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸等不饱和酸或其酸酐、盐、或者单烷基酯或二烷基酯等;丙烯腈、甲基丙烯腈等腈;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等酰胺;乙烯基磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烃磺酸或其盐;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基-乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷等乙烯基硅烷化合物;烷基乙烯基醚类、乙烯基酮、N-乙烯基吡咯烷酮、氯乙烯、偏二氯乙烯等。

[0043] 需要说明的是,EVOH树脂为不同的两种以上的EVOH树脂的配混物时,将EVOH树脂整体的平均的乙烯单元含量或皂化度作为EVOH树脂的乙烯单元含量或皂化度。

[0044] 双轴拉伸PVA系树脂膜中,只要在不损害本发明效果的范围内,就可以含有例如羧酸化合物、磷酸化合物、硼化合物、金属盐、稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、润滑剂、着色剂、填充剂、干燥剂、各种纤维等增强剂等其它成分。

[0045] 作为基材(X),采用使用PVA系树脂而制膜的膜。该膜的制膜方法可以应用公知的方法,可列举出例如在转筒、环形带等的金属面上流延PVA系树脂的溶液而形成膜的流延式

成形法;或者,通过挤出机进行熔融挤出的熔融成形法等。

[0046] 该PVA系树脂膜按照同时双轴拉伸、逐次双轴拉伸等公知方法进行双轴拉伸来使用。作为拉伸倍率,从厚度均匀性、阻隔性、机械物性和成膜性的观点出发,优选的是:纵向(MD方向)为2.5倍以上且4.5倍以下,横向(TD方向)为2.5倍以上且4.5倍以下,并且,以面拉伸倍率计为7倍以上且15倍以下的范围,更优选的是:纵向为2.5倍以上且3.5倍以下,横向为2.5倍以上且3.5倍以下,并且,以面拉伸倍率计为8倍以上且12倍以下。若PVA系树脂膜未经双轴拉伸,则耐弯曲性和气体阻隔性有时会降低。

[0047] 基材(X)的厚度没有特别限定,从工业生产率的观点出发,优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $8\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。此外,基材(X)的厚度优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $50\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,厚度是指在任意的5点测得值的平均值。以下,关于其它厚度也相同。

[0048] (无机蒸镀层(Y))

[0049] 无机蒸镀层(Y)是通常对氧气、水蒸气具有阻隔性的层,可通过对无机物进行蒸镀来形成。作为无机物,可列举出金属(例如铝)、金属氧化物(例如氧化硅、氧化铝)、金属氮化物(例如氮化硅)、金属氮氧化物(例如氧氮化硅)或金属碳氮化物(例如碳氮化硅)等。其中,从弯曲后的阻隔性优异的观点出发,优选为铝、氧化铝、氧化硅、氧化镁或氮化硅,更优选为铝。

[0050] 无机蒸镀层(Y)的形成方法没有特别限定,可列举出真空蒸镀法(例如电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、分子束外延法等)、溅射法、离子镀法等物理气相生长法;热化学气相生长法(例如催化剂化学气相生长法)、光化学气相生长法、等离子体化学气相生长法(例如电容耦合等离子体、电感耦合等离子体、表面波等离子体、电子回旋加速器共振、双磁控、原子层堆积法等)、有机金属气相生长法等化学气相生长法。

[0051] 无机蒸镀层(Y)的厚度因构成无机蒸镀层(Y)的成分的种类而异,优选为 $0.002\mu\text{m}$ 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.005\mu\text{m}$ 以上且 $0.2\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上且 $0.1\mu\text{m}$ 以下。若无机蒸镀层(Y)的厚度为 $0.002\mu\text{m}$ 以上,则呈现对于氧气、水蒸气的阻隔性变得更良好的倾向。此外,若无机蒸镀层(Y)的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 以下,则呈现进一步维持弯曲后的阻隔性的倾向。

[0052] (外涂层(Z))

[0053] 外涂层(Z)包含改性PVA(A)。通过使外涂层(Z)包含改性PVA(A),从而呈现耐弯曲性提高的倾向。改性PVA(A)具有乙烯醇单元(a)和具有极性基团的单体单元(b)。单体单元(b)不包括乙烯醇单元(a)。改性PVA(A)只要具有乙烯醇单元(a)和单体单元(b),就没有特别限定,优选未经亚烷基改性。

[0054] 乙烯醇单元(a)为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-$ 所示的单元。构成改性PVA(A)的全部单体单元中的乙烯醇单元(a)的比例有时优选为50摩尔%以上,更优选为70摩尔%以上,进一步优选为75摩尔%以上,更进一步优选为80摩尔%、85摩尔%、90摩尔%或95摩尔%以上。

[0055] 单体单元(b)为除乙烯醇单元(a)之外的单体单元,具有极性基团。极性基团可以为1价基团,也可以为2价以上的基团。作为该极性基团,没有特别限定,从耐弯曲性进一步提高的观点出发,优选为选自羧基、酯基($-\text{COO}-$)和硅烷醇基中的至少1种。极性基团中,作为包含酯基的基团,可以为 $-\text{COOR}$ (R为烃基)所示的基团。作为上述R所示的烃基,优选为烷

基,更优选为碳原子数1~3的烷基。硅烷醇基是指在硅原子上键合有羟基(-OH)的基团(Si-OH)。

[0056] 改性PVA(A)与能够用于上述基材(X)的改性PVA同样地可通过共聚改性、后改性等方法来制造。

[0057] 例如,具有羧基的单体单元(b)可通过将丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸、十一碳烯酸等不饱和酸等用作不饱和单体而导入至改性PVA(A)中。具有酯基的单体单元(b)可通过将不饱和酸的酯等用作不饱和单体、调整皂化度等而导入至改性PVA(A)中。具有硅烷醇基的单体单元(c)可通过将乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基-乙氧基)硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷等具有不饱和双键和三烷氧基甲硅烷基的化合物用作不饱和单体而导入至改性PVA(A)中。三烷氧基甲硅烷基随着皂化而至少一部分形成硅烷醇基。

[0058] 构成改性PVA(A)的全部单体单元中的具有极性基团的单体单元(b)的比例优选为0.05摩尔%以上,更优选为0.10摩尔%以上。此外,具有极性基团的单体单元(b)的比例优选为30摩尔%以下,更优选为25摩尔%以下。

[0059] 改性PVA(A)具有包含羧基的单体单元(b)作为极性基团时,构成改性PVA(A)的全部单体单元中的包含羧基的单体单元(b)的比例优选为0.05摩尔%以上,更优选为0.50摩尔%以上。此外,包含羧基的单体单元(b)的比例优选为10摩尔%以下,更优选为5摩尔%以下。若包含羧基的单体单元(b)的比例为上述范围,则呈现耐弯曲性更优异的倾向。

[0060] 改性PVA(A)具有包含酯基的单体单元(b)作为极性基团时,构成改性PVA(A)的全部单体单元中的包含酯基的单体单元(b)的比例优选为5摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。此外,包含酯基的单体单元(b)的比例优选为30摩尔%以下,更优选为25摩尔%以下。若包含酯基的单体单元(b)的比例为上述范围,则呈现耐弯曲性更优异的倾向。

[0061] 改性PVA(A)具有包含硅烷醇基的单体单元(b)作为极性基团时,构成改性PVA(A)的全部单体单元中的包含硅烷醇基的单体单元(b)的比例优选为0.05摩尔%以上,更优选为0.1摩尔%以上。此外,包含硅烷醇基的单体单元(b)的比例优选为5摩尔%以下,更优选为2摩尔%以下。若包含硅烷醇基的单体单元(b)的比例为上述范围,则呈现耐弯曲性更优异的倾向。

[0062] 改性PVA(A)可以具有包含羧基或硅烷醇基的单体单元(b),可以进一步具有包含酯基的单体单元(b)。此时的构成改性PVA(A)的全部单体单元中的包含羧基或硅烷醇基的单体单元(b)的适合比例与上述包含羧基或硅烷醇基的单体单元(b)的适合比例相同。另一方面,此时的构成改性PVA(A)的全部单体单元中的包含酯基的单体单元(b)的比例有时优选为0.1摩尔%以上且10摩尔%以下,更优选为0.3摩尔%以上且5摩尔%以下,进一步优选为1摩尔%以上且3摩尔%以下。若各单体单元的比例为上述范围,则呈现耐弯曲性更优异的倾向。

[0063] 构成改性PVA(A)的全部单体单元中的乙烯醇单元(a)与具有极性基团的单体单元(b)的总含有比例有时优选为95摩尔%以上,更优选为99摩尔%以上,进一步优选为99.9摩尔%以上。

[0064] 改性PVA(A)的粘均聚合度优选为1000以上且4000以下,更优选为1200以上且2600以下。若改性PVA(A)的粘均聚合度为1000以上,则所得真空包装袋的机械强度变得良好,故

而优选。另一方面,若粘均聚合度为4000以下,则制膜性等变得良好,故而优选。

[0065] 从耐弯曲性提高的观点出发,外涂层(Z)中的改性PVA(A)的含有率优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,特别优选为90质量%以上,可以为95质量%以上,外涂层(Z)可以实质上仅由改性PVA(A)构成,也可以仅由改性PVA(A)构成。

[0066] 外涂层(Z)可以在不损害本发明效果的范围内含有除改性PVA(A)之外的其它成分。作为外涂层(Z)中可包含的其它成分,可列举出例如碳酸盐、盐酸盐、硝酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硼酸盐等无机酸金属盐;草酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、硬脂酸盐等有机酸金属盐;环戊二烯基金属络合物(例如二茂钛)、氰基金属络合物(例如普鲁士蓝)等金属络合物;层状粘土化合物、交联剂、除改性PVA(A)之外的高分子化合物、增塑剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、阻燃剂等。外涂层(Z)中的前述其它成分的含有率优选小于50质量%,更优选小于20质量%,进一步优选小于10质量%,特别优选小于5质量%,可以为0质量%(不含其它成分)。

[0067] 外涂层(Z)的厚度为0.003 μm 以上,优选为0.02 μm 以上,更优选为0.06 μm 以上。此外,外涂层(Z)的厚度为5 μm 以下,优选为1 μm 以下,更优选为0.5 μm 以下,进一步优选为0.2 μm 以下,特别优选为0.15 μm 以下。若外涂层(Z)的厚度在上述范围外,则呈现弯曲后的阻隔性降低的倾向。

[0068] 关于外涂层(Z),通过下述步骤(1)~(3)而求出的最大强度比($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)优选为1.20以上。

[0069] (1) 在外涂层(Z)的表面任意选择的5个部位,利用TOF-SIMS(飞行时间型二次离子质谱分析法)来进行深度方向(无机蒸镀层(Y)方向)的分析。

[0070] (2) 针对检测出的每个碎片,求出各测定部位的碎片的最大强度的平均值($I(B)$)、以及各测定部位的测定开始点(表面)与最大强度测定点的中间测定点处的强度的平均值($I(C)$),将它们的比值作为强度比($I(B)/I(C)$)。

[0071] (3) 将求出的每个碎片的强度比($I(B)/I(C)$)之中最大的强度比作为最大强度比($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)。

[0072] TOF-SIMS是通过对试样照射离子束(一次离子),按照TOF(Time Of Flight)方式获取所释放的二次离子(碎片),并进行质谱分析的分析方法,其能够在深度方向的分析中使用溅射离子,边对多层结构体进行溅射边进行深度方向的分析。因此,在使用了TOF-SIMS的深度方向的分析中,能够断续地获得测定点。“任意选择的5个部位”是指在多层结构体的外涂层(Z)表面任意选择的5个部位,在各测定场所进行分析的范围为250 μm ×250 μm 的范围。由于在该任意选择的5个部位的测定场所分别测定最大强度,因此,将其平均值记作 $I(B)$,将在各测定场所测得的测定开始点与最大强度测定点的中间测定点的平均值记作 $I(C)$ 。例如,在第11个测定点得到最大强度时,第6个点成为中间测定点,在第10个测定点得到最大强度时,第5个和第6个测定点成为中间测定点。此外,在各碎片中算出 $I(B)$ 和 $I(C)$,还在各碎片中算出强度比($I(B)/I(C)$)。将各碎片的强度比($I(B)/I(C)$)之中达到最大的强度比记作最大强度比($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)。

[0073] 最大强度比($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)可用作表示碎片的偏重存在程度的指标,若最大强度比($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)为1附近,则可判断为均匀分布的倾向,若($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)大,则可判断为偏重存在的倾向。本发明中,作为确保在外涂层(Z)与无机蒸镀层(Y)的界面偏重存在有极

性基团的指标,使用最大强度比 $(I(B)/I(C)_{MAX})$, $(I(B)/I(C)_{MAX})$ 为1.20以上时,可以认为显示最大强度 $I(B)$ 的测定点附近为外涂层(Z)与无机蒸镀层(Y)的界面。

[0074] 外涂层(Z)的最大强度比 $(I(B)/I(C)_{MAX})$ 优选为1.20以上,更优选为1.40以上,进一步优选为1.70以上,特别优选为2.00以上。若外涂层(Z)的最大强度比 $(I(B)/I(C)_{MAX})$ 为上述下限以上,则呈现外涂层(Z)中的极性基团偏重存在于其与无机蒸镀层(Y)的界面的倾向,其结果,呈现耐弯曲性提高的倾向。另一方面,最大强度比 $(I(B)/I(C)_{MAX})$ 可以为5.00以下,也可以为4.00以下,还可以为3.00以下。

[0075] 作为通过TOF-SIMS而观测到的外涂层(Z)的碎片,没有特别限定,可列举出例如 SiO_2 等硅系碎片; C_2H_3O 、 C_3H_5O 等醇系碎片等。具体而言,使用TOF-SIMS得到的外涂层(Z)的深度方向的表面分析可利用实施例记载的方法进行测定。

[0076] (多层结构体的制造方法)

[0077] 本发明的多层结构体的制造方法没有特别限定,可列举出例如包括下述工序的制造方法:工序(i),在基材(X)的一面具有无机蒸镀层(Y)的层叠体的无机蒸镀层(Y)上,涂布包含改性PVA(A)和溶剂的涂布液(S);以及工序(ii),将涂布后的涂布液(S)的溶剂去除,形成外涂层(Z)。

[0078] 工序(i)所使用的在基材(X)的一面具有无机蒸镀层(Y)的层叠体可通过与上述无机蒸镀层(Y)的形成方法相同的方法来制作。在基材(X)的一面具有无机蒸镀层(Y)的层叠体也可以使用市售品。

[0079] 工序(ii)中,在无机蒸镀层(Y)上涂布包含改性PVA(A)和溶剂的涂布液(S)。

[0080] 作为涂布液(S)中使用的溶剂,没有特别限定,优选以水作为主成分,可以仅为水。作为以水作为主成分时使用的其它溶剂,优选为甲醇、乙醇、异丙醇等醇类。

[0081] 从该涂布液(S)的保存稳定性、对于无机蒸镀层(Y)而言的涂布性、所得外涂层(Z)中的极性基团的偏重存在程度的观点等出发,涂布液(S)的固体成分浓度优选为0.01~15质量%,更优选为0.05~10质量%,进一步优选为0.1~5质量%。前述固体成分浓度可通过例如在馏去涂布液(S)的溶剂后残留的固体成分的质量除以供于处理的涂布液(S)的质量来计算。

[0082] 涂布液(S)的涂布方法没有特别限定,可以采用例如流延法、浸渍法、辊涂法、凹版涂布法、丝网印刷法、反向涂布法、喷涂法、吻涂法、模涂法、计量棒涂布法、密封刮刀并用涂布法、帘涂法、棒涂法等公知方法。

[0083] 将涂布液(S)涂布于无机蒸镀层(Y)后形成的层(Z)的厚度可通过涂布液(S)的固体成分浓度或涂布方法来控制。例如,在凹版涂布法的情况下,只要变更凹版辊的槽容积即可。

[0084] 工序(ii)中,通过将涂布在无机蒸镀层(Y)上的涂布液(S)中的溶剂去除,从而在前述无机蒸镀层(Y)上形成外涂层(Z)。从涂布后的涂布液(S)中去除溶剂的方法没有特别限定,可以应用例如公知的干燥方法。作为干燥方法,可列举出例如热风干燥法、热辊接触法、红外线加热法、微波加热法等。干燥温度例如可以为80℃以上且180℃以下,也可以为90℃以上且150℃以下。

[0085] 需要说明的是,优选在无机蒸镀层(Y)上涂覆涂布液(S)后,并使其静置后实施干燥。作为在涂布后至干燥为止的静置时间,例如为1秒以上,优选为2秒以上。此外,静置时间例如可以为1分钟以下。通过这样地使其预先静置,从而存在促进所形成的外涂层(Z)中的

极性基团向其与无机蒸镀层(Y)的界面附近偏重存在化的倾向。此外,为了促进前述偏重存在化,还优选将涂布液(S)的固体成分浓度设为较低的范围。像这样,通过使无机蒸镀层(Y)上的涂布液(S)的流动状态保持得较长,从而存在促进前述偏重存在化的倾向。

[0086] (其它层(J))

[0087] 本发明的多层结构体中,为了提高各种特性(例如热封性、阻隔性、力学物性等),可以包含除基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z)之外的其它层(J)。这种本发明的多层结构体可通过例如直接或借助粘接层在具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z)的层叠体上进一步粘接或形成其它层(J)来制造。作为其它层(J),可列举出例如墨层、聚烯烃层、聚酯层、聚酰胺层、乙烯-乙醇共聚物树脂层等热塑性树脂层等,但不限定于它们。粘接层也是其它层(J)的一例。本发明的多层结构体优选具备至少两层的其它层(J),更优选在前述至少两层的其它层(J)之间具备基材(X)、无机蒸镀层(Y)和外涂层(Z)。

[0088] 本发明的多层结构体中,为了印刷商品名或图案等而可以包含墨层。作为墨层,可列举出例如将在溶剂中分散有包含颜料(例如二氧化钛)的聚氨酯树脂的液体干燥而得的覆膜,可以是将不含颜料的聚氨酯树脂、以其它树脂作为主剂的墨、电子电路布线形成用抗蚀剂干燥而得的覆膜。作为墨层的涂布方法,除了凹版印刷法之外,可列举出线棒、旋涂机、模涂机等各种涂布方法。墨层的厚度优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $4.0\mu\text{m}$ 以下。

[0089] 通过将本发明的多层结构体的最表面层制成聚烯烃层,从而能够对多层结构体赋予热封性,或者提高多层结构体的力学特性。从热封性、力学特性的提高等观点出发,聚烯烃优选为聚丙烯或聚乙烯。此外,为了提高多层结构体的力学特性,优选层叠自由聚酯形成的膜、由聚酰胺形成的膜和由含羟基的聚合物形成的膜中的至少1种膜。从提高力学特性的观点出发,作为聚酯,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),作为聚酰胺,优选为尼龙-6,作为含羟基的聚合物,优选为乙烯-乙醇共聚物。

[0090] 其它层(J)可以为通过挤出涂布层压而形成的层。本发明中可使用的挤出涂布层压法没有特别限定,可以使用公知的方法。典型的挤出涂布层压法中,通过将已熔融的热塑性树脂输送至T模具,并将从T模具的平缝(flat slit)取出的热塑性树脂冷却,从而制造层压膜。

[0091] 作为除前述单式层压法之外的挤出涂布层压法,可列举出夹心层压法、串联层压法等。夹心层压法是将已熔融的热塑性树脂向第一基材挤出,从另外的退绕机(卷出机)供给第二基材并进行贴合来制作层叠体的方法。串联层压法是将2台单式层压机连接并一次制作5层构成的层叠体的方法。

[0092] (粘接层(H))

[0093] 本发明的多层结构体中,无机蒸镀层(Y)可以以与基材(X)直接接触的方式进行层叠,也可以借助在基材(X)与无机蒸镀层(Y)之间配置的粘接层(H)将无机蒸镀层(Y)层叠于基材(X)。通过借助粘接层(H),从而有时提高基材(X)与无机蒸镀层(Y)的粘接性。此外,层叠除粘接层(H)之外的其它层(J)时,通过借助粘接层(H)进行层叠,有时也能够提高层间的粘接力。作为构成粘接层(H)的粘接剂,优选为使多异氰酸酯成分与多元醇成分混合并发生反应的二液反应型聚氨酯系粘接剂。此外,通过添加公知的硅烷偶联剂等少量的添加剂,有时能够进一步提高粘接性。作为硅烷偶联剂的适合例,可列举出具有异氰酸酯基、环氧基、

氨基、脲基、巯基等反应性基团的硅烷偶联剂。通过将基材(X)与无机蒸镀层(Y)借助粘接层(H)牢固粘接,从而能够进一步提高本发明的多层结构体的耐弯曲性。

[0094] 在基材(X)与无机蒸镀层(Y)之间配置有粘接层(H)时,该粘接层(H)的厚度优选为0.03 μm 以上且0.18 μm 以下的范围。通过将粘接层(H)的厚度设为该范围,从而在制造或加工本发明的真空绝热体中使用的真空包装袋时,能够更有效地抑制阻隔性、外观的恶化,进而,能够提高本发明的真空绝热体的耐冲击性。粘接层(H)的厚度更优选为0.04 μm 以上且0.14 μm 以下的范围,进一步优选为0.05 μm 以上且0.10 μm 以下的范围。

[0095] 针对本发明的多层结构体,在基于ASTM F 392的Gelbo Flex试验中,反复进行3次往复移动后,在40 $^{\circ}\text{C}$ 、0%RH(载气侧)、90%RH(供氧侧)的条件下基于JIS K7126而测得的透氧度优选为2.0ml/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)以下,更优选为1.0ml/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)以下,进一步优选为0.5ml/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)以下,特别优选为0.40ml/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)以下。此处,“40 $^{\circ}\text{C}$ 、0%RH(载气侧)、90%RH(供氧侧)”表示在40 $^{\circ}\text{C}$ 下的载气侧的相对湿度为0%RH、供氧侧的相对湿度为90%，“2.0ml/($\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)”表示:基于膜1 m^2 、氧气1个大气压的压力差,每1天透过2.0ml的氧气。

[0096] (真空包装袋)

[0097] 本发明的多层结构体在弯曲后的气体阻隔性优异,因此,在真空包装袋等的制造中,对于抑制气体阻隔性的恶化而言是有效的。本发明的真空包装袋具备本发明的多层结构体。该真空包装袋通常是对内部进行减压而使用的包装袋,作为将内部和外部隔开的分隔壁,具备包含前述多层结构体的膜材。前述真空包装袋可以包含多个前述多层结构体。

[0098] 从赋予热封性或提高力学特性的观点出发,优选将本发明的真空包装袋的表面层制成聚烯烃层(以下有时简称为P0层)。作为构成该聚烯烃层的聚烯烃,优选为聚丙烯或聚乙烯。此外,重视进一步提高真空包装袋的力学特性的情况下,作为其它层(J),优选层叠选自双轴拉伸聚丙烯膜、聚酯膜、聚酰胺膜和PVA系树脂膜中的至少1种膜。从提高力学特性的观点出发,作为聚酯,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),作为聚酰胺,优选为尼龙-6,作为PVA系树脂,优选为乙烯-乙烯醇共聚物树脂。

[0099] 本发明的真空包装袋例如可以从成为真空绝热体外侧的层朝向成为内侧的层而具有以下的构成。此处,“/”是指借助粘接层进行层叠或直接层叠,“//”是指借助粘接层进行层叠。

[0100] (1) 外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层

[0101] (2) 聚酯层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层

[0102] (3) 聚酯层//基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层

[0103] (4) 聚酰胺层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层

[0104] (5) 聚酰胺层//基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层

[0105] (6) P0层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层

[0106] (7) 外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层

[0107] (8) 聚酯层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层

[0108] (9) 聚酰胺层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层

- [0109] (10) P0层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层
- [0110] (11) 聚酯层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0111] (12) 聚酰胺层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0112] (13) P0层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0113] (14) 聚酰胺层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层
- [0114] (15) P0层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//P0层
- [0115] (16) 聚酰胺层//聚酯层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0116] (17) P0层//聚酯层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0117] (18) 聚酰胺层//聚酯层/氧化铝蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0118] (19) P0层//聚酯层/氧化铝蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0119] (20) 聚酰胺层//基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0120] (21) P0层//基材(X)/无机蒸镀层(Y)/外涂层(Z)//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0121] (22) 尼龙层/无机蒸镀层/聚酯层//无机蒸镀层/聚酯层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0122] (23) 聚酯层//尼龙层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0123] (24) 尼龙层//聚酯层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0124] (25) 聚酯层/聚酯层/无机蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层
- [0125] (26) 聚酯层/氧化铝蒸镀层//聚酯层/氧化铝蒸镀层//外涂层(Z)/无机蒸镀层(Y)/基材(X)//P0层。

[0126] (真空绝热体)

[0127] 本发明的真空绝热体具备本发明的真空包装袋和配置在该真空包装袋的内部的芯材,其内部进行了减压。通常,在本发明的真空绝热体中,真空包装袋内的空间部处于真空状态。此处提及的真空状态未必意味着绝对的真空状态,表示真空包装袋内的空间部的压力充分低于大气压。真空包装袋内的空间部的压力根据必要的性能和制造容易度等来决定,通常从发挥出低热传导性能的观点出发,为2kPa(约15Torr)以下,优选为200Pa以下,更优选为20Pa以下,进一步优选为2Pa以下。真空包装袋内的空间部的压力可以为0.001Pa以上。

[0128] 本发明的真空绝热体中使用的芯材只要具有低热传导性,就没有特别限定。例如,作为芯材,可例示出珠光体粉末、二氧化硅粉末、沉降二氧化硅粉末、硅藻土、硅酸钙、玻璃棉、石棉和树脂的发泡体(例如苯乙烯泡沫、氨基甲酸酯泡沫)等。此外,作为芯材,可以使用树脂、无机材料制的中空容器;蜂窝状结构体等。此外,根据需要也可以在芯材中包含吸附水蒸气或气体等的吸附材料。

[0129] 本发明的真空绝热体在刚刚制造后的导热率优选为 $7.0\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下,更优选为 $6.5\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。另一方面,上述刚制造后的导热率可以为 $1.0\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上。若上述导热率为 $7.0\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下,则呈现真空绝热体的低热传导性能变得良好的倾向。若上述导热率为 $1.0\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上,则能够以较低的成本得到具有良好低热传导性能的真空绝热体。此处,“导热率”是指基于JIS A 1412-1(1999)而测得的值。

[0130] 本发明的真空绝热体的耐弯曲性优异,因此,存在 90° 折弯后的导热率成为良好值的倾向。 90° 折弯后的导热率优选为 $7.5\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下,更优选为 $7.0\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下,进一步优选为 $6.5\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下。

[0131] 本发明的真空绝热体的制造方法没有特别限定,可以采用通常进行的方法。例如,通过以下的方法1~3,根据使用目的等,能够制造任意形状和大小的真空绝热体。

[0132] (方法1)首先,准备两片在至少一个表面配置有具有热封性的层(例如聚烯烃层)的俯视四边形的多层结构体。将该两片多层结构体以各自的具有热封性的层成为内侧的方式进行重合,将任意的三边热封而制作包装袋。接着,向前述包装袋的内部填充芯材。接着,将前述包装袋的内部空间制成真空状态,在该状态下直接将最后的边热封,得到真空绝热体。

[0133] (方法2)首先,将一片俯视四边形的多层结构体以具有热封性的层成为内侧的方式折弯,将任意的两边热封来制作包装袋。接着,向前述包装袋的内部填充芯材。接着,将前述包装袋的内部空间制成真空状态,在该状态下直接将最后的边热封,得到真空绝热体。

[0134] (方法3)首先,用两片多层结构体夹住芯材或者以折弯多层结构体的方式夹住芯材。接着,将多层结构体重合的边缘部残留真空排气口地进行热封,制作在内部配置有芯材的包装袋。接着,将前述包装袋的内部空间制成真空状态,在该状态下直接将真空排气口热封,得到真空绝热体。

[0135] 如上所述,本发明的真空绝热体优选为将本发明的多层结构体彼此热封而得到的方式。本发明的多层结构体具备无机蒸镀层(Y),因此呈现下述倾向:不易发生例如在由具备铝箔等金属箔的膜得到的真空绝热体中观察到的热桥(铝箔发生导热、绝热性能下降的现象),显示出优异的绝热性能。从抑制该热桥的观点出发,本发明的真空绝热体可以为将具备本发明的多层结构体和金属箔的膜热封而得到的真空绝热体。作为具备金属箔的膜,可列举出例如具有聚酰胺层//聚酯层//金属箔//PO层、聚酰胺层//金属箔//PO层和聚酯层//金属箔//PO层等层构成的膜。

[0136] 本发明的真空绝热体可用于需要保冷或保温的各种用途。尤其是,前述真空绝热体在高温或高湿下使用时,也极难发生低热传导性能的经时性劣化,作为绝热材料而具有充分的耐用时期,因此,对于热水机用罐、温水马桶用罐、自动售货机用罐、燃料电池用罐、汽车用罐、食品等的保温用袋、塑料瓶或罐的保温用途、洗衣机的转筒的保温用途、咖啡、茶等的壶、热水器之类的需要低热传导性的所有保温用途是有用的。

实施例

[0137] 以下,在实施例等中更具体地说明本发明,但本发明完全不限于以下的实施例。需要说明的是,实施例中记载的“/”表示夹住“/”的两层进行了直接层叠,“//”表示夹住“//”的两层借助粘接剂进行了层叠。

- [0138] (实施例和比较例中使用的材料)
- [0139] •VM-XL: 可乐丽公司制的“エバール (注册商标) VM-XL”、铝蒸镀双轴拉伸EVOH膜 (EVOH的乙烯单元含量为32摩尔%、EVOH的皂化度为99.9摩尔%、厚度为12 μm)
- [0140] •VM-PET: 东丽公司制的“VM-PET1510”、铝蒸镀PET膜 (厚度为12 μm)
- [0141] •PET12: 东丽公司制的“ルミラー (注册商标) P60”、PET膜 (厚度为12 μm)
- [0142] •PE50: 出光ユニテック公司制的“ユニラックス (注册商标) LS760C”、LLDPE膜 (厚度为50 μm)
- [0143] •改性PVA (1): 粘均聚合度为1700、皂化度为98摩尔%、硅烷醇改性量 (包含硅烷醇基的单体单元 (乙烯基硅烷三醇或乙烯基硅烷三醇中的一部分羟基为烷氧基的单元) 的比例) 为0.2摩尔%的聚乙烯醇
- [0144] •改性PVA (2): 粘均聚合度为1700、皂化度为78摩尔% (包含酯基的单体单元 (乙酸乙烯酯单元) 的比例约为22摩尔%) 的聚乙烯醇
- [0145] •改性PVA (3): 粘均聚合度为1800、皂化度为98摩尔%、衣康酸改性量 (包含羧基的单体单元 (衣康酸乙烯酯单元) 的比例) 为1.0摩尔%的聚乙烯醇
- [0146] •PVA (1): 粘均聚合度为1700、皂化度为100摩尔%的聚乙烯醇
- [0147] •“タケラック (注册商标) A520” (三井化学公司制、二液系聚氨酯粘接剂多元醇成分)
- [0148] •“タケネート (注册商标) A50” (三井化学公司制、二液系聚氨酯粘接剂异氰酸酯成分)。
- [0149] (评价方法)
- [0150] (1) 外涂层 (Z) 的厚度
- [0151] 将实施例和比较例中得到的多层结构体用切片机进行切削, 制作截面观察用的切片 (厚度0.3 μm)。将所制作的切片用碳胶带固定于试样台座, 以30kV的加速电压进行30秒的铂离子溅射。用场释放形透射型电子显微镜 [装置: 日立ハイテクノロジーズ公司制SU8000] 观察多层结构体的截面, 算出外涂层 (Z) 的厚度。测定条件为: 加速电压: 1kV、倍率: 20,000倍。
- [0152] (2) 弯曲后的透氧度
- [0153] 将实施例和比较例中得到的多层结构体切成20cm \times 25cm, 使用テスター产业公司制的Gelbo Flex测试仪 (BE-1005), 基于ASTM F 392进行Gelbo Flex试验 (弯曲试验)。具体而言, 将切出的多层结构体在23 $^{\circ}\text{C}$ 、50%RH下进行调湿, 使用调湿后的多层结构体, 在同一气氛下制成直径3.5英寸的圆筒状, 将两端固定于Gelbo Flex测试仪, 按照在初始间隔7英寸、最大弯曲时的间隔1英寸、冲程的最初3.5英寸施加角度为440度的扭曲, 其后的2.5英寸为直线水平运动的动作, 反复进行3次往复移动。
- [0154] 针对弯曲后的多层结构体, 基于JIS K7126, 利用MOCON OX-TRAN2/20测定透氧度 (单位: $\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$)。测定如下进行: 以蒸镀层侧朝向供氧侧、基材侧朝向载气侧的方式设置多层结构体, 在供氧侧为40 $^{\circ}\text{C}$ 、90%RH、1个大气压的条件下, 在载气侧为40 $^{\circ}\text{C}$ 、0%RH、1个大气压的条件下进行。作为载气, 使用包含2体积%氢气的氮气。此外, 基于下述评价基准来评价弯曲后的透氧度。
- [0155] A: 超过0.2且为0.3以下

[0156] B:超过0.3且为0.4以下

[0157] C:超过0.4且为0.5以下

[0158] D:超过0.5且为0.6以下

[0159] E:超过0.6且为0.8以下

[0160] F:超过0.8

[0161] 上述数值的单位为“ $\text{ml}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ ”。

[0162] (3) 真空绝热体的导热率

[0163] 分别使用实施例4和比较例1、2中得到的多层结构体(4-2)和多层结构体(C1-2)、(C2-2),制作真空绝热体。具体而言,将多层结构体裁切成 $20\text{cm} \times 25\text{cm}$,分别得到两片覆盖材料。将所得的各两片覆盖材料以PE层彼此成为内表面的方式重合,将三侧以10mm的宽度进行热封,制作作为三面封装袋的包装袋。从所得包装袋的开口部填充低热传导性的芯材和作为吸附剂的装有氧化钙的小袋,使用真空绝热面板制造装置(エヌ・ピー・シー公司制、KT-500RD型),在温度为 20°C 且内部压力为 1.0Pa 的状态下将包装袋密封,制作真空绝热体。低热传导性的芯材使用在 160°C 的气氛下干燥4小时的玻璃纤维。将所得真空绝热体以 23°C 、50%RH保管一定时期后,使用导热率测定装置(英弘精机公司制、FOX314型),将真空绝热体的一侧设为 38°C ,将另一面侧设为 12°C ,测定真空绝热体的导热率($\text{mW}/(\text{m} \cdot \text{k})$)。针对折弯前的真空绝热体和垂直(90°)折弯1次后的真空绝热体进行测定。

[0164] (4) 最大强度比($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)的测定

[0165] 针对实施例和比较例中得到的多层结构体,使用ION-TOF公司制的“TOF-SIMS5”,利用下述条件基于TOF-SIMS进行外涂层表面的深度方向分析。测定部位任意选择5个部位,将各碎片的最大强度的平均记作 $I(B)$,将各测定部位的测定开始点与最大强度测定点的中间测定点的强度的平均值记作 $I(C)$,算出各碎片的强度比($I(B)/I(C)$)。从各碎片的强度比($I(B)/I(C)$)中确定最大强度比($I(B)/I(C)_{\text{MAX}}$)及其碎片。

[0166] <测定条件>

[0167] 一次离子源: $\text{Bi}_3^{++}\text{Bu}$ mode、 0.2pA at 25keV (10kHz)

[0168] 带电校正:Electron Flooding、No Oxygen Flooding

[0169] 溅射离子源: Ar_{1300+} 、 2nA at 5KeV ($100\mu\text{sec}$)

[0170] 测定范围: $500 \times 500\mu\text{m}$ (Sputtering)

[0171] $250 \times 250\mu\text{m}$ ($128 \times 128\text{pix}$) Analysis、128scans

[0172] 序列:2 flames analysis / 3 flames sputtering in 1 scan

[0173] 分析软件:Surface Lab 6(ION-TOF公司制)。

[0174] (制造例1)

[0175] 将改性PVA(1)2.5g与蒸馏水47.5g混合,以 90°C 搅拌1小时后,恢复至室温,得到浓度为5质量%的PVA水溶液。接着,将所得PVA水溶液24.0g、蒸馏水8.24g和甲醇7.76g混合,在室温下搅拌30分钟,制作涂布液(S-1)。

[0176] (制造例2~制造例4)

[0177] 使用改性PVA(2)(制造例2)、改性PVA(3)(制造例3)或PVA(1)(制造例4)来代替改性PVA(1),除此之外,利用与制造例1相同的方法,制作涂布液(S-2)~(S-4)。

[0178] (制造例5)

[0179] 将四甲氧基硅烷(TMOS)3.42质量份溶解于甲醇4.1质量份,接着,溶解 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷0.68质量份后,添加蒸馏水0.26质量份和0.1N(0.1当量)的盐酸0.64质量份,制备溶胶,边对其进行搅拌,边以10°C进行1小时的水解和缩合反应。将所得溶胶用蒸馏水9.25质量份稀释后,迅速添加至PVA(1)的10质量%水溶液31.7质量份中,制作涂布液(S-5)。

[0180] (制造例6)

[0181] 将改性PVA(1)2.5g与蒸馏水47.5g混合,以90°C搅拌1小时后,恢复至室温,得到浓度为5质量%的PVA水溶液。接着,将所得PVA水溶液8.0g、蒸馏水24.08g和甲醇7.92g混合,在室温下搅拌30分钟,制作涂布液(S-6)。

[0182] (制造例7)

[0183] 将改性PVA(1)6.0g与蒸馏水44.0g混合,以90°C搅拌1小时后,恢复至室温,得到浓度为12质量%的PVA水溶液。接着,将所得PVA水溶液30.0g、蒸馏水2.72g和甲醇7.28g混合,在室温下搅拌30分钟,制作涂布液(S-7)。

[0184] (实施例1)

[0185] 利用棒涂机,在“VM-XL”的铝蒸镀面以干燥后的厚度达到30nm的方式涂覆涂布液(S-1),其后静置3秒。其后,以100°C干燥3分钟,制作按照外涂层(Z)/铝蒸镀层/双轴拉伸EVOH层的顺序层叠的多层结构体(1-1)。针对所得的三层结构的多层结构体(1-1)的外涂层(Z),按照上述评价方法(4)中记载的方法,测定最大强度比 $(I(B)/I(C)_{MAX})$ 。将结果示于表1。

[0186] 在“PET12”和“PE50”的单面分别涂布二液型的粘接剂(“タケラックA-520”和“タケネートA-50”),以呈现PET12/粘接剂层/外涂层(Z)/铝蒸镀层/双轴拉伸EVOH层/粘接剂层/PE50的构成的方式进行层压,制作多层结构体(1-2)。针对所得的七层结构的多层结构体(1-2),按照上述(1)和(2)的方法,测定外涂层(Z)的厚度和弯曲后的透氧度。将结果示于表1。

[0187] (实施例2~11、比较例1~8)

[0188] 除了如表1记载那样地变更层构成(蒸镀膜)、涂布液的种类、涂布后的静置时间和外涂层(Z)的厚度之外,利用与实施例1相同的方法,制作实施例2~11的三层结构的多层结构体(2-1)~(11-1)和七层结构的多层结构体(2-2)~(11-2)、以及比较例1~8的三层结构的多层结构体(C1-1)~(C8-1)和七层结构的多层结构体(C1-2)~(C8-2),并进行评价。将结果示于表1。此外,将通过实施例4的TOF-SIMS的测定而得到的深度方向分析(碎片SiO₂)的测定结果之一示于图1。此外,针对实施例4和比较例1、2,按照上述(3)中记载的方法,测定真空绝热体的导热率。将结果示于表2。

[表1]

	蒸镀膜			外涂层(Z)				TOF-SIMS		弯曲后的透氧度		
	材料	基材(N)	无机蒸镀膜(Y)	涂布液		涂布后的静置时间(秒)	厚度(μm)	碎片	I(B)/I(C) _{MAX}	ml/(m ² ·day·atm)	评价	
				种类	改性PVA(A)							固体成分浓度(质量%)
实施例1	VM-XL	EVOH	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.03	SiO ₂	2.09	0.35	B	
实施例2	VM-XL	EVOH	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.05	SiO ₂	2.21	0.36	B	
实施例3	VM-XL	EVOH	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.09	SiO ₂	2.51	0.28	A	
实施例4	VM-XL	EVOH	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.18	SiO ₂	2.18	0.38	B	
实施例5	VM-XL	EVOH	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.36	SiO ₂	1.81	0.42	C	
实施例6	VM-XL	EVOH	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.54	SiO ₂	1.58	0.53	D	
实施例7	VM-XL	EVOH	Al	S-6	改性PVA(1)	1	0.18	SiO ₂	1.89	0.41	C	
实施例8	VM-XL	EVOH	Al	S-7	改性PVA(1)	9	0.18	SiO ₂	1.46	0.58	D	
实施例9	VM-XL	EVOH	Al	S-7	改性PVA(1)	9	0.18	SiO ₂	1.32	0.69	E	
实施例10	VM-XL	EVOH	Al	S-7	改性PVA(1)	9	0.18	SiO ₂	1.76	0.48	C	
实施例11	VM-XL	EVOH	Al	S-7	改性PVA(1)	9	0.18	SiO ₂	1.93	0.43	C	
比较例1	VM-XL	EVOH	Al	-	-	3	-	-	-	1.46	F	
比较例2	VM-XL	EVOH	Al	S-4	PVA(1)	3	0.18	C ₂ H ₅ O	1.02	1.13	F	
比较例3	VM-XL	EVOH	Al	S-4	PVA(1)	3	0.36	C ₂ H ₅ O	1.01	1.02	F	
比较例4	VM-XL	EVOH	Al	S-4	PVA(1)	3	0.54	C ₂ H ₅ O	1.04	1.01	F	
比较例5	VM-PET	PET	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.18	SiO ₂	2.09	3.31	F	
比较例6	VM-PET	PET	Al	S-1	改性PVA(1)	3	0.36	SiO ₂	1.91	3.92	F	
比较例7	VM-XL	EVOH	Al	S-5	PVA(1)+ 硅烷化合物	3	0.18	SiO ₂	1.04	0.93	F	
比较例8	VM-XL	EVOH	Al	S-5	PVA(1)+ 硅烷化合物	3	0.36	SiO ₂	1.06	0.87	F	

[0189]

[表2]

	导热率 (mW/(m·K))	
	刚刚制袋后(折弯前)	折弯90°后
实施例4	4.77	6.06
比较例1	5.28	7.72
比较例2	4.96	6.70

[0190]

[0191] (实施例12~15)

[0192] 如表3中记载的那样变更涂布液的种类、涂布后的静置时间和外涂层(Z)的厚度，

除此之外,利用与实施例1相同的方法,制作实施例12~15的三层结构的多层结构体(12-1)~(15-1)和七层结构的多层结构体(12-2)~(15-2)。针对所得的多层结构体(12-2)~(15-2),按照上述(1)和(2)的方法,测定外涂层(Z)的厚度和弯曲后的透氧度。将结果示于表3。

[表3]

[0193]

	蒸镀膜			外涂层(Z)					弯曲后的透氧度	
	材料	基材(X)	无机蒸镀层(Y)	涂布液			涂布后的静置时间(秒)	厚度(μm)	ml/(m ² ·day·atm)	评价
				种类	改性PVA(A)	固体成分浓度(质量%)				
实施例12	VM-XL	EVOH	Al	S-2	改性PVA(2)	3	3	0.18	0.45	C
实施例13	VM-XL	EVOH	Al	S-2	改性PVA(2)	3	3	0.36	0.54	D
实施例14	VM-XL	EVOH	Al	S-3	改性PVA(3)	3	3	0.18	0.33	B
实施例15	VM-XL	EVOH	Al	S-3	改性PVA(3)	3	3	0.36	0.44	C

[0194] 由实施例1~6等可知:使用改性PVA(A)时,显示出良好的耐弯曲性,其中,外涂层的厚度为0.09μm的实施例3的耐弯曲性明显优异。此外,由实施例4~6、12~15等可知:使用具有硅烷醇基、酯基或羧基的改性PVA时,显示出良好的耐弯曲性。如比较例1那样地未设置外涂层(Z)时,呈现耐弯曲性差的结果,如比较例2~4那样地使用非改性PVA的情况下,呈现耐弯曲性差的结果。进而,如比较例5、6那样地不使用PVA系树脂膜而是使用PET膜作为基材的情况下,明显出现气体阻隔性的降低,如比较例7和8那样地使用将PVA与硅烷化合物混合而得的涂布液的情况下,耐弯曲性也变得不充分。

[0195] 由实施例4、7和8的对比可以认为:若用于形成外涂层(Z)的涂布液的固体成分浓度不同,则TOF-SIMS的最大强度比(I(B)/I(C)_{MAX})不同,耐弯曲性存在差异。由该结果可以认为:若如实施例4那样地为适当的固体成分浓度,则容易在无机蒸镀层(Y)的界面偏重存在有特定的极性基团(实施例4中是成为SiO₂碎片的来源的基),其结果,耐弯曲性提高。

[0196] 由实施例4、9~11的对比可知:由于涂覆涂布液后的静置时间的差异,最大强度比(I(B)/I(C)_{MAX})和耐弯曲性也存在差异。如实施例4那样地,利用棒涂机涂覆涂布液(S-1)后,等待3秒后再进行干燥时,呈现显示良好耐弯曲性的结果。

[0197] 图1是使用实施例4的TOF-SIMS得到的深度方向分析的测定结果之中显示最大强度比(I(B)/I(C)_{MAX})的碎片为SiO₂的测定结果之一的示意图。图1的图中,X轴(横轴)为剂量密度(Dose density,深度方向的参数,数值越大则意味着测定点越深),Y轴(纵轴)为强度(Intensity,SiO₂的碎片的强度,数值越大则存在量越多)。由该图可以认为:在外涂层(Z)与无机蒸镀层(Y)的界面区域中,SiO₂的强度增大,可以说能够得到启示出在界面偏重存在有硅烷醇基的结果。虽未确定,但可以认为:在实施例4等中,通过硅烷醇基与作为无机蒸镀层(Y)的成分的铝的相互作用,硅烷醇基会偏重存在于界面,通过外涂层(Z)与无机蒸镀层(Y)牢固密合,从而抑制由弯曲导致的无机蒸镀膜的缺陷发生,其结果,能够抑制由弯曲导致的阻隔性降低。

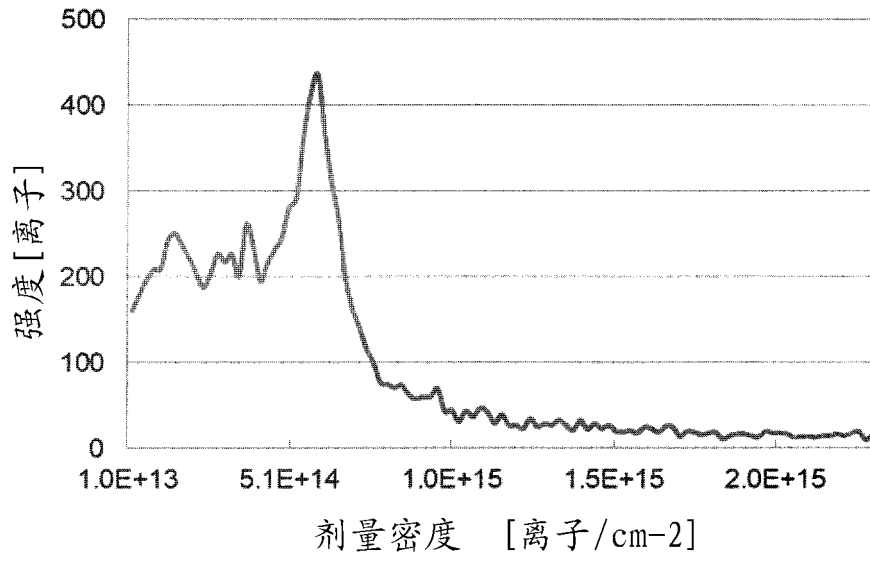


图 1