

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 9/00 (2006.01)

B32B 27/16 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814902.5

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297397C

[22] 申请日 2002.7.23 [21] 申请号 02814902.5

[30] 优先权

[32] 2001.7.24 [33] JP [31] 222717/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/007432 2002.7.23

[87] 国际公布 WO2003/009998 日 2003.2.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.29

[73] 专利权人 凸版印刷株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 铃木浩 金高武志 大桥美季

佐佐木升 中岛隆幸 石井良治

[56] 参考文献

JP3-258061A 1991.12.16 C23C14/02

JP5-287498A 1993.11.2 C23C14/02

JP2001-88239A 2001.4.3 B32B9/00

CN87103355A 1988.11.16 C23C14/20

US6146724A 2000.11.14 B32B1/08

JP2000-52475A 2000.2.22 B32B9/00

审查员 张 建

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称

蒸镀膜

[57] 摘要

本发明涉及一种蒸镀膜，包括实质上由高分子材料制成的基材以及实质上由陶瓷制成的蒸镀层，其中基材在蒸镀上蒸镀层之前，被施以通过使用空心阳极等离子处理器进行的等离子预处理。



1、一种蒸镀膜，其包括由高分子材料制成的基材以及在该基材上形成的由陶瓷制成的蒸镀层，其特征在于，所述基材在蒸镀上蒸镀层之前，被施以利用空心阳极等离子处理器的等离子预处理，所述陶瓷是从氧化铝、一氧化硅、氧化镁以及氧化钙中选出的至少一种无机氧化物，所述蒸镀层的厚度为5~300nm，所述高分子材料是从聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺类、聚酯类、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯、纤维素、三乙酰纤维素、聚乙烯醇、以及聚氨酯类以及含有它们的化学改性体的聚合物中选出的至少一种聚合物。

2、如权利要求1所述的蒸镀膜，其特征在于，所述空心阳极等离子处理器为进一步含有磁铁的磁加速空心阳极等离子处理器。

3、如权利要求1所述的蒸镀膜，其特征在于，所述无机氧化物为氧化铝。

4、如权利要求3所述的蒸镀膜，其特征在于，所述氧化铝具有从基材侧到膜表面铝：氧的原子比在1:2~1:1范围内连续变化的坡度结构。

5、如权利要求1所述的蒸镀膜，其特征在于，所述等离子预处理是，使用从氩、氮气、氧气以及氢气中选出的至少一种，其自给偏压值在200V~2000V之间，以及由

$$Ed = \text{等离子密度} \times \text{处理时间}$$

定义的Ed值为 $100 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 到 $10000 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 之间的低温等离子进行处理。

6、如权利要求1所述的蒸镀膜，其特征在于，所述等离子预处理包括：利用惰性气体进行的第一处理工序，以及接着利用从氮气、氧气、氢气以及它们的混合气体中选出的至少一种气体进行的第二处理工序。

7、如权利要求6所述的蒸镀膜，其特征在于，所述惰性气体是氩和氦之中的至少一种。

8、如权利要求1所述的蒸镀膜，其特征在于，所述等离子预处理包括使用氮气和氧气混合气体进行的第一处理工序，以及接着利用氢气进

行的第二处理工序。

9、一种蒸镀膜，其包括由高分子材料制成的基材以及在该基材上形成的由氧化铝制成的蒸镀层，其特征在于，所述基材在蒸镀上蒸镀层之前，被施以等离子预处理，上述氧化铝蒸镀层从基材侧到膜表面具有铝：氧的原子比在 1：2 到 1：1 的范围内变化的坡度结构，所述高分子材料是从聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺类、聚酯类、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯、纤维素、三乙酰纤维素、聚乙烯醇、以及聚氨酯类以及含有它们的化学改性体的聚合物中选出的至少一种聚合物，所述等离子预处理为高频等离子。

10、如权利要求 1 或 9 所述的蒸镀膜，其特征在于，所述聚酯类是从聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸丁二酯以及它们的共聚物中选出的至少一种聚合物。

11、如权利要求 1 或 9 所述的蒸镀膜，其特征在于，在所述蒸镀层的表面上设置由从含羟基高分子化合物、金属醇盐、它们的水解物以及它们的聚合物中选出的至少一种材料制成的复合涂膜。

12、如权利要求 11 中所述的蒸镀膜，其特征在于，所述含羟基高分子化合物包含聚乙烯醇、乙烯醇-乙烯共聚物、纤维素以及淀粉之中的至少一种。

13、如权利要求 11 所述的蒸镀膜，其特征在于，所述金属醇盐为硅醇盐和硅烷偶合剂之中的一种。

14、如权利要求 1 或 9 所述的蒸镀膜，其特征在于，所述等离子处理以及氧化铝的蒸镀是在没有破坏真空的同一制膜机内连续进行的。

蒸镀膜

技术领域

本发明涉及一种用于食品、医药品、精密电子部件等包装领域的具有阻透性（gas barrier）的蒸镀膜。

背景技术

用于食品、医药品以及精密电子部件等包装用的包装材料，要求其具有很好的阻透性。

阻透性包装材料，为了抑制内容物品的变质例如食品中蛋白质或者油脂等的氧化、变质，进一步保味保鲜，另外对于医药品，要保持其无菌状态、抑制有效成分的变质从而维持其药效，以及对于精密电子部件，为了防止金属部分的腐蚀、绝缘不良等，要隔断透过包装材料的氧气以及水蒸气等，防止受可以使内容物品变质的气体的影响。

作为阻透性包装材料，从前一般使用的是利用偏氯乙烯树脂涂覆的聚丙烯（KOP）、使用聚对苯二甲酸乙二酯（KPET）或者乙烯乙烯醇共聚物（EVOH）等一般阻透性较高的高分子树脂组合物的包装膜、Al 等金属或者金属化合物的箔、在适当高分子树脂组合物（单独不具有高阻透性的树脂也可以）上蒸镀 Al 等金属或者金属化合物的金属蒸镀膜。

利用上述高分子树脂组合物的包装膜，与使用 Al 等的金属或者金属化合物的箔以及形成这些金属或者金属化合物的蒸镀层的金属蒸镀膜相比，其阻透性较差。另外由于容易受温度以及湿度影响，随着其变化阻透性会进一步恶化。

另一方面，使用 Al 等金属或者金属化合物的箔或者形成蒸镀层的金属蒸镀膜，其受温度以及湿度影响较小，具有良好的阻透性。但却有不能透视包装体的内容物品而难以确认内容物的缺点。

现在作为兼有阻透性以及透明性的包装用材料,在实质上由具有透明性的高分子材料制成的基材上利用蒸镀等方法形成金属氧化物以及硅氧化物等的陶瓷薄膜从而得到的一种蒸镀膜最近已经上市。

作为陶瓷薄膜材料,尤以原材料价廉而且具有透明性的氧化铝最为引人注目。

但氧化铝的蒸镀膜由于其基材与蒸镀膜之间的密合性较弱,在进行蒸馏(retort)等处理后容易引起脱层。

另外,一直以来尝试使用等离子进行的在线预处理(inline),从而改善在塑料基材上的金属氧化物蒸镀层的密合性。但是对于以前的等离子产生装置,得不到高的处理效果而且会使成本变高。

等离子发生装置中,采用直流放电方式可以简单地产生等离子,但是要得到较高的偏压时,等离子状态会从辉光变为电弧,存在不能进行大面积强力处理的问题。

另外,利用高频率放电方式的等离子发生装置,虽然可以得到产生大面积稳定的等离子,但却存在我们所不希望的高自给偏压的问题。

发明内容

本发明就是鉴于上述已知技术的情况上完成的,本发明的目的是在实质上由具有透明性的高分子材料制成的基材上蒸镀金属氧化物以及硅氧化物等的陶瓷薄膜从而得到的蒸镀膜中,以强化其基材与蒸镀膜之间的密合性从而防止由于蒸馏处理等处理产生脱层。

本发明的第一方面是提供一种蒸镀膜,其包括实质上由高分子材料制成的基材以及在该基材上形成的实质上由陶瓷制成的蒸镀层,其特征在于,所述基材在蒸镀上蒸镀层之前,被施以利用空心阳极等离子处理器通过特殊等离子进行的等离子预处理。

本发明的第二方面是提供一种蒸镀膜,其包括实质上由高分子材料制成的基材以及在该基材上形成的实质上由氧化铝制得的蒸镀层,其特征在于,所述基材在蒸镀上蒸镀层之前,被施以等离子预处理,氧化铝蒸

镀层从基材侧向膜表面具有铝：氧的原子比呈不断变化的坡度结构。

附图说明

图 1 是本发明使用的空心阳极等离子处理器的一例构成的简略图。

图 2 是本发明优选使用的磁加速空心阳极等离子处理器的一例构成的简略图。

图 3 是本发明的蒸镀膜的一个例子的截面图。

图 4 是本发明的蒸镀膜的另一例构成的截面图。

图 5 是本发明可用的成膜装置的一例构成的简略图。

具体实施方式

本发明的第一方面所涉及的蒸镀膜，其包含有实质上由高分子材料制成的基材以及在该基材上形成的实质上由陶瓷制成的蒸镀层，其特征在于，该基材在蒸镀上蒸镀层之前，被施以利用空心阳极等离子处理器通过特殊等离子进行的等离子预处理。

该空心阳极，是将电极制成中空箱状，相对于对极例如承载有基材膜的卷筒等而言比较大，是将长寿命电极阳极化得到的。与一般的等离子发生装置相比，可以得到较高的自给偏压值。

在本发明中使用空心阳极等离子处理器，通过在对极上得到高自给偏压值，可以在基材表面上稳定地进行强力等离子预处理。由此形成具有活性的表面。该具有活性的基材表面由于与在上面形成的陶瓷蒸镀膜之间具有良好的亲和性，因而它们之间具有良好的密合性。因此利用本发明可以防止由于蒸镀膜的蒸馏等引起的脱层。

本发明优选的蒸镀膜的一个例子是，含有实质上由高分子材料制成的基材，以及在基材上形成的实质上由陶瓷制成的蒸镀膜，该基材在蒸镀上蒸镀层之前，被施以利用磁加速空心阳极等离子处理器通过特殊的等离子进行等离子预处理。

本发明中优选使用的磁加速空心阳极等离子处理器，是在通常的空心

阳极等离子处理器的阳极上，组装了例如永久磁铁、电磁铁等磁铁的处理器。优选使用空心阳极式交流放电。磁加速空心阳极等离子处理器，利用磁作用将生成的等离子封闭在处理器内部，可以形成高密度的等离子。通过利用该磁加速空心阳极等离子处理器，可以产生得到比使用一般空心阳极等离子处理器时更大的自给偏压，由于得到高离子电流密度，因此可以更高速度进行强力而且稳定的等离子处理。

本发明使用该磁加速空心阳极等离子处理器可以利用高密度等离子对基材表面进行处理。由此可以在基材的表面上导入交联结构，形成坚固的基材表面，进一步形成较高活性的表面。对于该较高活性的基材表面，与其上形成的陶瓷蒸镀层之间具有较高的亲和性，因此使它们之间的密合性格外的好的。因此利用本发明可以防止由于蒸镀膜的蒸馏等所产生的脱层。

图 1 所示的是本发明使用的空心阳极等离子处理器的一例构成的简略图。

如图所示，该空心阳极等离子处理器，置在图中并未标示的真空室内，与为调整阻抗的匹配箱 4 相连接，中空箱型的电极 3，以及为从该电极 3 端部扩展而设置的屏蔽板 2，以及用于导入等离子气体的导入部 1，处理室 10，以及在该电极 3 的对极上设置的用于承载基材 7 的冷却筒 6。

在该处理器中以电极作为阳极，此阳极的面积（ S_a ）与作为对极的极板面积（ S_c ）相比，设置成 $S_a > S_c$ 。通过把中空箱形电极的面积设大，在作为对极的阴极即基材上会产生大的自给偏压。

通过该大的自给偏压，可以高离子密度对基材 7 进行等离子处理，从而可以高速地实现稳定且进行强力的等离子表面处理。

图 2 所示为本发明优选使用的磁加速空心阳极等离子处理器的一例构成的简略图。

如图所示，该磁加速空心阳极等离子处理器，除了在电极 3 的底部进一步设有永久磁铁 8 之外，具有与图 1 所示装置相同的结构。

通过进一步在电极上设置永久磁铁等，在电极附近生成的等离子，会

由于永久磁铁的作用被封闭在该箱形电极 3 内，从而在作为对极的阴极即基材表面上产生较大的自给偏压。

利用该较大的自给偏压，可以高离子密度对基材 7 进行等离子处理，进一步可以更加高速地实现更稳定且更强力的等离子表面处理。

图 3 是在利用空心阳极等离子处理器进行的等离子预处理的基材 7 上，形成陶瓷蒸镀膜的蒸镀膜的一个例子的截面图。

如图所示，该蒸镀膜 20，在透明膜的基材 7 上具有蒸镀有例如 5~300nm 厚的透明陶瓷蒸镀膜 11 的结构。

本发明中所使用的陶瓷优选是从氧化铝、一氧化硅、氧化镁以及氧化钙中选出的至少一种无机氧化物。这些无机氧化物，安全性高、价格低廉、具有透明性而且具有很好的阻透性。由于硅氧化物材料特有的颜色，因而要实现高透明性具有一定的难度。氧化镁以及氧化钙由于原材料的升华温度较高，在蒸镀过程中蒸发的速度过低，有使得制膜时间变长的倾向。

基于这些原因，更优选使用氧化铝。

蒸镀膜的厚度优选在 5~300nm 之间。不满 5nm 的时候，形成均一的蒸镀膜有一定的困难，将有得不到很好的阻透性的倾向。另一方面，当超过 300nm 的时候，难以得到很好的柔软性，对于弯曲、拉伸等外部作用其强度不是很好。另外，其剥离强度下降，在蒸馏处理时容易发生脱层。

氧化铝具有坡度结构，此坡度结构优选是，从基材表面到膜表面铝：氧的原子比在 1:2~1:1 的范围内连续变化。另外通过该坡度结构具有提高与基材的密合性的优点。

在本发明中使用的等离子预处理，优选是低温等离子处理。

对于等离子气体的种类，优选使用的是从氩、氮气、氧气以及氢气中选出的至少一种。

另外，此时在基材表面的自给偏压值优选在 200V~2000V 之间。

当不满 200V 时，对基材表面的处理有不充分的倾向，而当超过 2000V

的时候，生成的等离子自身有变得不稳定的倾向。

另外，此时的等离子预处理，当以等离子密度与处理时间的乘积作为 E_d 时，优选使用的是 E_d 值在 $100\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 到 $10000\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 之间的低温等离子。当 E_d 值不满 $100\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 时，其密合性有不充分的倾向。而当 E_d 值超过 $10000\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$ 时，由于处理过大因而有使表面变得脆弱的倾向。

另外，作为等离子预处理，可以使用利用惰性气体处理的第一处理工序，接着利用从氮气、氧气、氢气以及它们的混合气体中选出的至少一种气体进行的第二处理工序。作为该惰性气体，可以使用从氩和氦之中选出的至少一种。

或者作为等离子预处理，可以使用利用氮气以及氧气的混合气体进行的第一处理工序，以及接着利用氢气进行的第二处理工序。

另外，关于等离子气体的种类以及其混合比等，由于会随着装置的泵送功能以及气体导入部安装位置等的不同，其导入组分与有效组分的流量会不同，因此可望根据用途、基材、装置性能等进行适当的设定。

另外，本发明的第二方面所涉及的蒸镀膜，含有实质上由高分子材料制成的基材以及在该基材上形成的实质上由氧化铝制成的蒸镀层，该基材在蒸镀上蒸镀层之前，被施以等离子预处理，氧化铝蒸镀层中铝：氧的原子比从基材侧到膜表面呈不断变化的坡度结构。

在第二方面涉及的蒸镀膜中，铝：氧的原子比从基材侧到膜表面优选在 1：2~1：1 的范围内变化。

第二方面涉及的蒸镀膜中，可以使用高频率等离子作为等离子预处理。

第二方面涉及的发明，通过在基材上实施等离子预处理，可以改性基材表面和提高密合性，而通过形成具有坡度结构的氧化铝层作为蒸镀层，使得基材与蒸镀层之间具有良好的密合性从而在蒸馏等处理时不易发生脱层，而且可以得到具有很好透明性以及阻透性的蒸镀膜。

而且，作为等离子气体的种类，使用含有氢气以及氮气的气体，在利

用等离子预处理的基材表面上生成很多氨基，从而形成具有更高活性的表面，由于改善了与蒸镀层之间的亲和性，因而可以获得更好的密合性。另外氢气与氮气的比例优选在 1: 2~2: 1 之间。

另外，在本发明中使用的实质上由高分子材料制成的基材优选是透明的、通常作为包装材料使用的基材。另外，优选具有一定的机械强度、尺寸稳定性，而且在膜表面可以被加工使用的。作为这种基材，进一步优选具有良好的平滑性而且添加剂的量较小的膜。

作为高分子材料，可以使用从聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺类、聚酯类、聚碳酸酯、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯、纤维素、三乙酰纤维素、聚乙烯醇、以及聚氨酯类以及含有它们的化学改性体的聚合物中选出的至少一种聚合物。

作为聚酯类，可以使用从聚对苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸丁二酯以及它们的共聚物中选出的至少一种聚合物。

更为优选的是使用聚对苯二甲酸乙二酯（PET）、双轴拉伸的聚丙烯（OPP）、以及双轴拉伸的尼龙（ONy）等。

对于基材的厚度虽然并没有特别的限定，但是从作为包装材料的适合性，以及在形成蒸镀层时的加工差等方面考虑，优选的是在 5~100 μm 。

另外对于基材的形状，从批量生产的角度考虑，希望是可以形成连续薄膜的长条状膜。

另外在蒸镀膜的表面上可以设置有复合涂膜。

图 4 是本发明的蒸镀膜的另一例构成的截面图。

如图所示，该蒸镀膜 30，在透明的膜基材 7 上蒸镀上一层例如 5~300nm 厚的透明陶瓷蒸镀膜 11，在其上形成上述的例如实质上由含羟基的高分子化合物等材料制成的复合涂膜 12。

设置这样的复合涂膜可以进一步提高其密合性、阻透性以及印刷适合性，可以保护蒸镀层。

另外如图 3 以及图 4 所示的层压膜，虽然只在基材的一面上设置了透

明陶瓷蒸镀层 11 以及阻透性复合涂膜层 12，但也可以在基材 2 的两面上设置这些层。另外可以进行反复层压得到多层构造。

作为复合涂膜的材料，可以使用的有例如含羟基高分子化合物、金属醇盐、它们的水解产物以及它们的聚合物。

作为含羟基的高分子化合物，可以使用的有如聚乙烯醇、乙烯醇-乙烯共聚物、纤维素以及淀粉中的至少一种。

特别地由于聚乙烯醇操作起来比较简单，可以很好地提高其阻透性，因此没有特别限定。

作为金属醇盐，可以使用硅醇盐或者硅烷偶合剂中的至少一种。

从可操作性以及成本方面考虑优选硅醇盐。或者如果要求提高涂膜的柔软性、改善密合性等，不只限于饱和醇盐，也可以使用含有各种官能团的硅烷偶合剂等的有机无机复合体。

另外，等离子预处理以及蒸镀膜的蒸镀工序优选在同一制膜机内在不破坏真空的条件下连续进行。这样可以得到良好的生产效率，而且等离子处理后的基材表面与大气接触时不会被污染。

作为本发明中使用的蒸镀膜的蒸镀方法，可以使用反应性蒸镀、反应性溅射或者反应性离子电镀。这些方法以陶瓷的原料元素为蒸发材料，在含有氧气、二氧化碳以及惰性气体等的混合气体的存在下形成薄膜。

上述的方法中膜形成装置简单而且容易实施，从生产性的角度来说较为理想。但同时对于本发明蒸镀层的形成方法，并不仅仅限于此。

图 5 所示的是本发明使用的成膜装置的一例构成的简略图。

该成膜装置 40，由如下部件构成：真空室 41，向真空室 41 内供给设定的基材 7 的传输部 42，以及在传输部 42 的下流侧依次设置的具有如图 1 所示构成的等离子处理器 50，承载被蒸镀基材 7 以及冷却该基材的冷却筒 45，以及用于卷取基材 7 的卷曲部 43，为输送基材 7 在等离子处理器 50 以及卷曲部 43 之间适当设置的引导辊 44，在冷却筒 45 上通过基材 7 相向设置的用于承载蒸镀源的坩埚 49，容纳在坩埚 49 中的蒸镀源 51，向基材 7 以及蒸镀源 51 供给反应气体的气体供给部 46 以及该气

体供给口 47，以及用于将真空室 41 内抽成真空的真空泵 48。

在该装置中，将基材 7 安装在成膜装置 40 的输送部 42 上，将作为蒸镀源的如铝装填在坩埚 49 中。然后利用真空泵 48 将真空室 41 抽成真空度在 1.3×10^{-2} 到 13×10^{-2} Pa 的真空之后，一边将基材 7 从输送部 42 经过引导辊 44 输送到卷曲部 43，一边利用电子射线加热方式将坩埚 49 中的铝蒸镀源 51 加热蒸发。同时从氧气供给口 47 向铝蒸气环境中供给氧气，使与铝蒸气反应，从而在基材 7 的表面上形成氧化铝薄膜。此时氧气供给口 47 正对基材的移动方向，安装在比坩埚 49 的位置稍高的上侧。这样在基材 7 的表面上可以形成具有大的氧原子比的氧化物，从而得到具有坡度结构的氧化铝蒸镀层。

下面通过实施例对本发明进行更为具体的说明。

实施例 1

制备 $12\mu\text{m}$ 厚的长条状的透明聚对苯二甲酸乙二酯膜作为基材。

将对苯二甲酸乙二酯膜导入到具有图 5 所示同样构成的成膜装置的高频等离子处理器中，利用高频等离子在输入功率为 20W，自给偏压 120V 的条件下，施以低温等离子处理。利用氩进行等离子预处理。

接着将经过等离子预处理的基材，导入到蒸镀器中，以铝作为蒸镀源，通过氧气以 1500sccm 的流量边输送边利用电子射线加热的方式进行反应蒸镀，从而在该基材的一个表面上形成厚度约为 20nm 的氧化铝蒸镀层，该氧化铝蒸镀层从基材侧到蒸镀层表面具有 Al 与 O 的原子比在 1:2 到 1:1.2 范围内连续变化的坡度结构。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

测定蒸镀刚刚完成后的氧气透过率以及水蒸气透过率。结果如下表 1 所示。

另外在蒸镀层上，按照如下形成气体阻透性复合涂膜。

首先，作为第 1 溶液，在 10.4g 四乙氧基硅烷中加入 89.6g (0.1N) 盐酸，搅拌 30 分钟，加水分解，调制得到以 SiO_2 计的固体组分为 3wt

%的加水分解溶液。

接着，作为第2溶液，将97重量%份的水与异丙醇按重量比90比10混合得到的水-异丙醇溶液以及3重量%份的聚乙烯醇混合得到。

将上述第1溶液以及第2溶液以60对40的重量混合比进行混合，得到涂液1。

将得到的涂液1利用照相凹板式涂敷法涂布，然后在120℃下干燥1分钟，从而形成厚度500nm的气体阻透性复合涂膜。

进一步在气体阻透性复合涂膜上，通过干式层压用粘合剂形成干式层压层，按蒸镀膜/拉伸尼龙15μm/未拉伸聚丙烯70μm进行涂覆，从而得到最终的蒸镀膜。

利用剥离试验机（オリエンテック社：テンシロン万能试验机RTC-1250）进行层压层强度测定，按JIS Z1701作为基准，将测定部利用水润湿，进行严格测定。得到的结果如表2所示。

另外，在对各膜刚刚完成蒸镀以及涂覆之后，直接利用モダンコントロール社制（MOCON OXTRAN 10/50A），在30℃、70%的RH环境下测定氧气透过率。

另外，在对各膜刚刚完成蒸镀以及涂覆之后，利用モダンコントロール社制（MOCON PERMATRAN W6），在40℃、90%的RH环境下测定初期的水蒸气透过率。

实施例2

制备与实施例1同样的基材，导入到通常的空心阳极等离子处理器中，使用氩作为等离子气体种，在输入功率为120W，自给偏压为320V的条件下进行低温等离子处理。

在经过等离子处理基材的一个表面上，利用氧气，以1500sccm的流量边输入，边利用电子射线加热的方式进行反应蒸镀，形成约20nm厚的氧化铝。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于得到的蒸镀膜，进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

实施例 3

制备与实施例 1 同样的基材，导入到具有如图 1 所示同样构成的磁加速空心阳极等离子处理器中，使用氩作为等离子气体种，在输入功率为 120W，自给偏压为 360V 的条件下进行低温等离子处理。

在经过等离子处理的基材的一个表面上，同实施例 2 一样利用电子射线加热的方式进行反应蒸镀，形成约 20nm 厚的氧化铝。

如此得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于该得到的蒸镀膜，进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

实施例 4

制备与实施例 1 同样的基材，导入到通常的空心阳极等离子处理器中，使用氩作为等离子气体种，在输入功率为 120W，自给偏压为 330V 的条件下进行低温等离子处理。接着如实施例 1 一样，在该基材的一个表面上形成厚度约为 20nm 的氧化铝蒸镀层，该氧化铝蒸镀层从基材侧到蒸镀层表面具有 Al 与 O 的原子比在 1: 2 到 1: 1.2 范围内连续变化的坡度结构。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于该得到的蒸镀膜，进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

实施例 5

制备与实施例 1 同样的基材，导入到具有如图 1 所示同样构成的磁加速空心阳极等离子处理器中，使用氩作为等离子气体种，在输入功率为 120W，自给偏压为 360V 的条件下进行低温等离子处理。接着与实施例

1 一样,在该基材的一个表面上形成厚度约为 20nm 的氧化铝蒸镀层,该氧化铝蒸镀层从基材侧到蒸镀层表面具有 Al 与 O 的原子比在 1:2 到 1:1.2 范围内连续变化的坡度结构。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于该得到的蒸镀膜,进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

实施例 6

制备与实施例 1 同样的基材,依次导入到具有如图 1 所示同样构成的两座磁加速空心阳极等离子处理器中,首先在第一座磁加速空心阳极等离子处理器中,使用氩作为等离子气体种,在输入功率为 120W,自给偏压为 300V 的条件下进行低温等离子处理。接着在另一座磁加速空心阳极等离子处理器中,使用氧气作为等离子气体种,在输入功率为 120W,自给偏压为 300V 的条件下进行低温等离子处理。

在经过等离子处理基材的一个表面上,同实施例 2 一样,利用电子射线加热的方式进行反应蒸镀,形成约 20nm 厚的氧化铝。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于该得到的蒸镀膜,进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

实施例 7

制备与实施例 1 同样的基材,依次导入到具有如图 1 所示同样构成的两座磁加速空心阳极等离子处理器中,首先在第一座磁加速空心阳极等离子处理器中,使用氩作为等离子气体种,在输入功率为 120W,自给偏压为 320V 的条件下进行低温等离子处理。接着在另一座磁加速空心阳极等离子处理器中,使用氧气作为等离子气体种,在输入功率为 120W,自给偏压为 300V 的条件下进行低温等离子处理。

在经过等离子处理基材的一个表面上,同实施例 1 一样,在该基材的

一个表面上形成厚度约为 20nm 的氧化铝蒸镀层，该氧化铝蒸镀层从基材侧到蒸镀层表面具有 Al 与 O 的原子比在 1: 2 到 1: 1.2 范围内连续变化的坡度结构。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于该得到的蒸镀膜，进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

实施例 8

制备与实施例 1 同样的基材，依次导入到具有如图 1 所示同样构成的两座磁加速空心阳极等离子处理器中，首先在第一座磁加速空心阳极等离子处理器中，使用氮气作为等离子气体种，在输入功率为 120W，自给偏压为 320V 的条件下进行低温等离子处理。接着在另一座磁加速空心阳极等离子处理器中，使用氢气作为等离子气体种，在输入功率为 120W，自给偏压为 320V 的条件下进行低温等离子处理。

在经过等离子处理基材的一个表面上，同实施例 2 一样，在该基材的一个表面上形成厚度约为 20nm 氧化铝蒸镀层。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于该得到的蒸镀膜，进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

实施例 9

制备与实施例 1 同样的基材，依次导入到具有如图 1 所示同样构成的两座磁加速空心阳极等离子处理器中，首先在第一座磁加速空心阳极等离子处理器中，使用氮气作为等离子气体种，在输入功率为 120W，自给偏压为 320V 的条件下进行低温等离子处理。接着在另一座磁加速空心阳极等离子处理器中，使用氢气作为等离子气体种，在输入功率为 120W，自给偏压为 320V 的条件下进行低温等离子处理。

在经过等离子处理基材的一个表面上，同实施例 1 一样，在该基材的

一个表面上形成厚度约为 20nm 的氧化铝蒸镀层, 该氧化铝蒸镀层从基材侧到蒸镀层表面具有 Al 与 O 的原子比在 1: 2 到 1: 1.2 范围内连续变化的坡度结构。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

对于该得到的蒸镀膜, 进行同实施例 1 一样的测试试验。结果如表 1 以及表 2 所示。

比较例 1

使用同实施例 1 相同的基材, 除了不进行等离子处理之外, 采用同实施例 2 相同的操作, 形成厚度约为 20nm 的氧化铝层。

比较例 2

使用同实施例 1 相同的基材, 除了不进行等离子处理之外, 同实施例 1 一样, 在该基材的单个表面上形成厚度约为 20nm 的氧化铝蒸镀层, 该氧化铝蒸镀层从基材侧到蒸镀层表面具有 Al 与 O 的原子比在 1: 2 到 1: 1.2 范围内连续变化的坡度结构。

表 1

	自给偏压值 V	Ed 值 V · 秒/m ²	氧透过度 ml/m ² · 天 · MPa	水蒸气透过度 g/m ² · 天
实施例 1	120	214	20	1.8
实施例 2	320	214	26	2.8
实施例 3	360	214	29	2.6
实施例 4	330	214	19	1.5
实施例 5	360	214	18	1.6
实施例 6	300	214	28	2.5
实施例 7	300	214	18	1.6
实施例 8	320	214	29	2.8
实施例 9	320	214	21	1.6
比较例 1	0	0	31	2.9
比较例 2	0	0	30	2.8

表 2

	氧透过度 $\text{ml/m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{MPa}$	层压强度 N/15mm
实施例 1	4.1	1.9
实施例 2	5.7	4.5
实施例 3	5.6	5.1
实施例 4	3.8	4.4
实施例 5	3.7	5.1
实施例 6	5.6	4.8
实施例 7	3.7	4.8
实施例 8	5.8	4.6
实施例 9	3.8	4.5
比较例 1	6.1	0.3
比较例 2	4.2	0.4

从上述的表 1 以及表 2 可以看出,如实施例 1 到实施例 8 所示,本发明的蒸镀膜,具有较高的自给偏压值,其氧气透过率以及水蒸气透过率都很低,而且在蒸馏处理后的氧气透过率以及层压强度也良好。但如比较例 1 以及比较例 2 所示,没有进行等离子预处理的蒸镀膜,任何一个值均很低。尤其是经过蒸馏处理后的层压强度降低。

实施例 10

使用膜厚 $15\mu\text{m}$ 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材,除了使基材侧到蒸镀膜表面的 Al: O 的原子比在 1: 2 到 1: 1 的范围内连续变化,进一步涂覆 $60\mu\text{m}$ 未拉伸聚乙烯来代替 $15\mu\text{m}$ 拉伸尼龙/ $70\mu\text{m}$ 未拉伸聚丙烯之外,同实施例 1 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表3中所示。

实施例 11

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 进一步除了用涂覆 60 μm 未拉伸的聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 其余同实施例 2 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表3中所示。

实施例 12

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 进一步除了用涂覆 60 μm 未拉伸的聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 其余同实施例 3 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表3中所示。

实施例 13

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了使基材侧到蒸镀膜表面的 Al: O 的原子比在 1: 2 到 1: 1 的范围内连续变化, 进一步涂覆 60 μm 未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 同实施例 4 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表3中所示。

实施例 14

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了使基材侧到蒸镀膜表面的 Al: O 的原子比在 1: 2 到 1: 1 的范围内连续变化, 进一步涂覆 60 μm 未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 同实施例 5 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表 3 中所示。

实施例 15

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了进一步利用涂覆的 60 μm 未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 同实施例 6 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表 3 中所示。

实施例 16

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了使基材侧到蒸镀膜表面的 Al: O 的原子比在 1: 2 到 1: 1 的范围内连续变化, 进一步涂覆 60 μm 未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 同实施例 7 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表 3 中所示。

实施例 17

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了进一步使用涂覆 60 μm 的未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 采用如实施例 8 相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀膜具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表 3 中所示。

实施例 18

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了使基材侧到蒸镀膜表面的 Al: O 的原子比在 1: 2 到 1: 1 的范围内连续变化, 进一步涂覆 60 μm 未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 同实施例 9 进行相同的操作得到蒸镀膜。

得到的蒸镀层具有良好的透明性。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表 3 中所示。

比较例 3

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了进一步涂覆 60 μm 未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 同比较例 1 进行相同的操作得到蒸镀膜。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表 3 中所示。

比较例 4

使用膜厚 15 μm 的双轴拉伸尼龙 (ONy) 膜作为基材, 除了使基材侧到蒸镀膜表面的 Al: O 的原子比在 1: 2 到 1: 1 的范围内连续变化, 进一步涂覆 60 μm 未拉伸聚乙烯来代替 15 μm 拉伸尼龙/70 μm 未拉伸聚丙烯之外, 同比较例 2 进行相同的操作得到蒸镀膜。

测定得到的蒸镀膜的氧气透过率以及层压强度。得到的结果如下述表 3 中所示。

表 3

	自给偏压值 V	Ed 值 V · 秒/m ²	氧透过度 ml/m ² · 天 · MPa	水蒸气透过度 g/m ² · 天
实施例 10	120	214	5.2	2.2
实施例 11	320	214	6.9	4.3
实施例 12	360	214	6.8	4.9
实施例 13	330	214	4.8	4.4
实施例 14	360	214	4.6	4.9
实施例 15	300	214	7.1	4.8
实施例 16	300	214	4.5	4.9
实施例 17	320	214	7.1	4.9
实施例 18	320	214	4.9	4.9
比较例 3	0	0	6.3	0.3
比较例 4	0	0	5.4	0.3

从上述表 3 中可以看出，使用膜厚 15 μ m 的双轴拉伸尼龙（ONy）膜作为基材，进一步通过利用 60 μ m 未拉伸聚乙烯来代替 15 μ m 拉伸尼龙/70 μ m 未拉伸聚丙烯进行涂覆，蒸镀膜的氧气透过率虽然多少有点升高，但是其层压强度很好。

另外使基材侧到蒸镀膜表面的 Al: O 的原子比在 1: 2 到 1: 1 的范围内连续变化，可以得到具有非常良好的气体阻透性以及水蒸气阻透性的蒸镀膜。

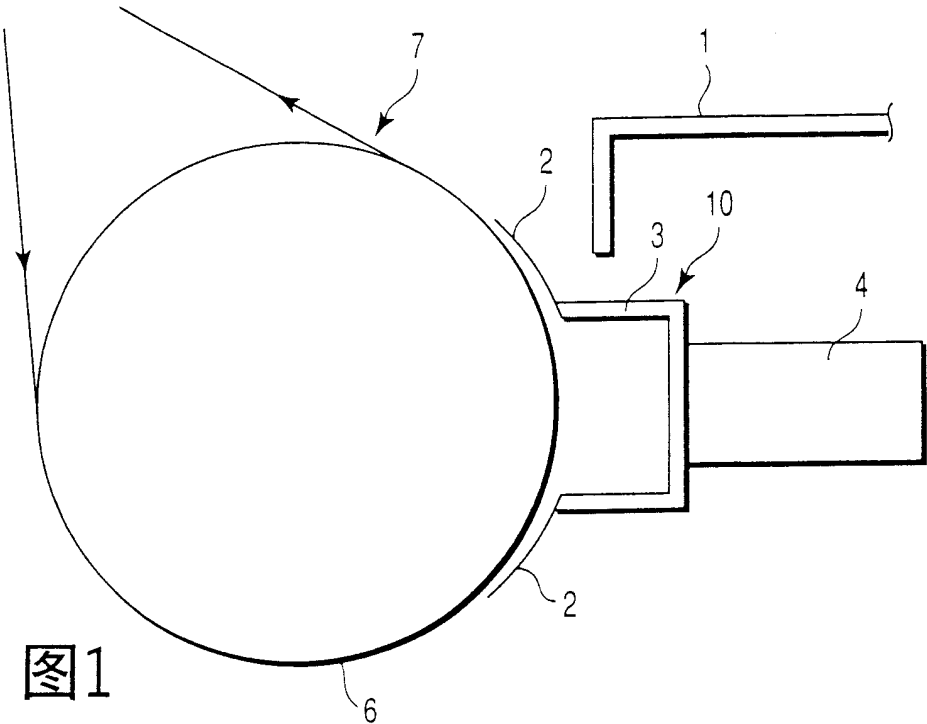


图1

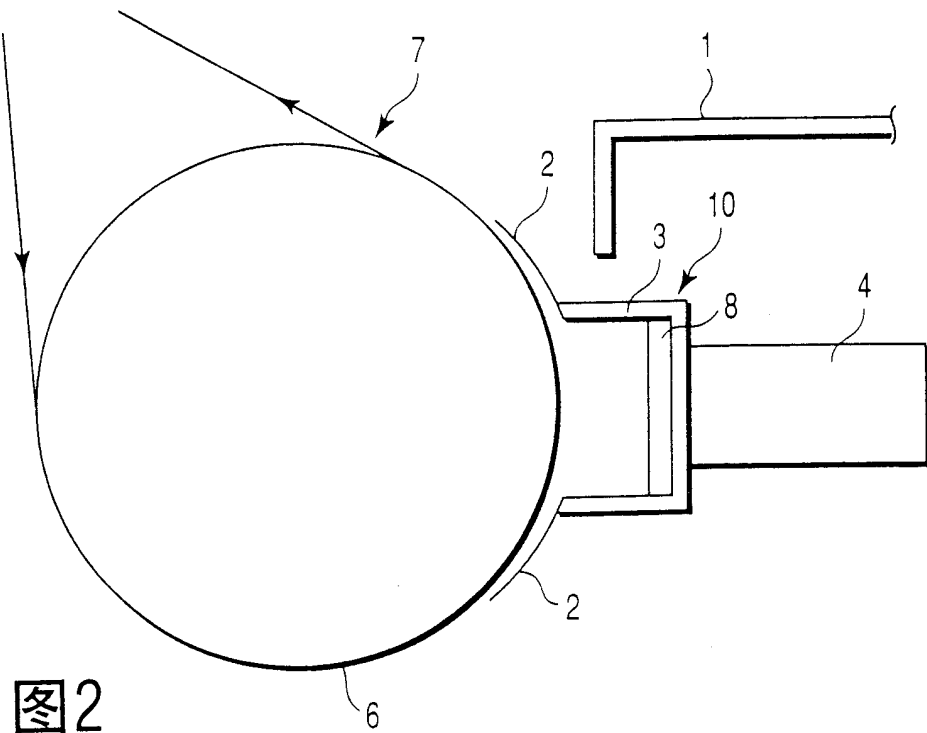


图2

图3

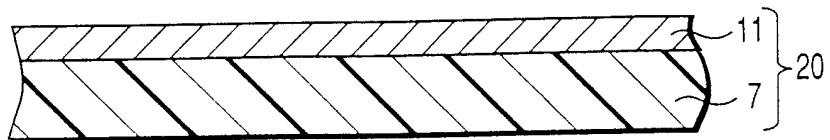


图4

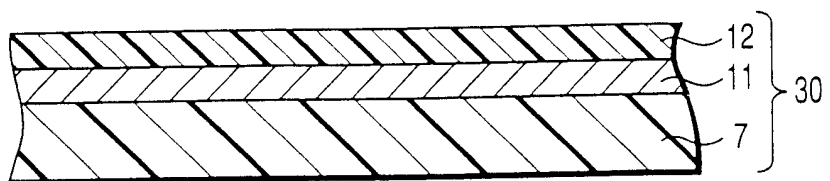


图5

