



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113573989 B

(45) 授权公告日 2023.03.17

(21) 申请号 202080022017.0

(22) 申请日 2020.03.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113573989 A

(43) 申请公布日 2021.10.29

(30) 优先权数据  
2019-055594 2019.03.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.09.17

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2020/012391 2020.03.19

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02020/196301 JA 2020.10.01

(73) 专利权人 凸版印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 今井伸彦 杉山茂实

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
72002

专利代理师 白丽

(51) Int.Cl.  
B65D 65/40 (2006.01)  
B32B 9/00 (2006.01)

审查员 熊雅茜

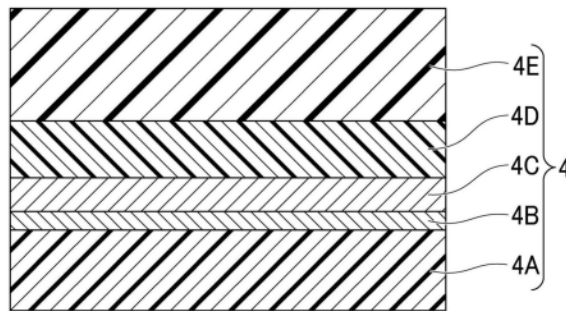
权利要求书1页 说明书20页 附图4页

(54) 发明名称

包装材料及包装体

(57) 摘要

层叠膜依次层叠有：由高分子树脂组合物形成的基材；由无机化合物形成的阻气性蒸镀层；使用包含选自金属烷氧化物、金属烷氧化物的水解物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种化合物和含羟基的高分子化合物的组合物所形成的阻气性涂覆层；包含酸改性聚烯烃树脂和硅烷偶联剂、且接触于阻气性涂覆层而形成的粘接层；以及聚烯烃系密封剂层。



1. 一种包装材料,其依次层叠有:  
由高分子树脂组合物形成的基材;  
由无机化合物形成的阻气性蒸镀层;  
使用包含选自金属烷氧化物、金属烷氧化物的水解物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种化合物和含羟基的高分子化合物的组合物所形成的阻气性涂覆层;  
包含酸改性聚烯烃树脂和硅烷偶联剂、且接触于所述阻气性涂覆层而形成的粘接层;  
以及  
聚烯烃系密封剂层,  
所述粘接层的干燥后的涂布量为 $0.1\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 。
2. 根据权利要求1所述的包装材料,其中,所述阻气性涂覆层是在包含选自金属烷氧化物、金属烷氧化物的水解物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种化合物和含羟基的高分子化合物的组合物中进一步使用选自异氰酸酯衍生物、异氰酸酯衍生物的水解物及异氰酸酯衍生物的聚合物中的至少1种化合物所形成的组合物。
3. 根据权利要求1或2所述的包装材料,其中,所述粘接层中,相对于所述酸改性聚烯烃树脂100质量份,所述硅烷偶联剂为0.2质量份以上且2.0质量份以下。
4. 根据权利要求1或2所述的包装材料,其中,所述硅烷偶联剂是环氧系硅烷偶联剂。
5. 根据权利要求4所述的包装材料,其中,所述环氧系硅烷偶联剂由选自3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷及3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷中的至少1种化合物形成。
6. 根据权利要求1或2所述的包装材料,其中,所述阻气性蒸镀层包含氧化硅及氧化铝中的至少一者。
7. 根据权利要求1或2所述的包装材料,其中,所述金属烷氧化物由选自四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷及三异丙氧基铝中的至少1种化合物形成。
8. 一种包装体,其具备:  
由权利要求1~7中任一项所述的包装材料形成的包装袋;和  
收容在所述包装袋中且包含强渗透性材料的强渗透性内容物。
9. 根据权利要求1或2所述的包装材料,其进一步具备纸制的片材。
10. 一种包装体,其具备:  
由权利要求9所述的包装材料所形成的液体用纸容器;和  
收容在所述液体用纸容器中且包含强渗透性材料的强渗透性内容物。
11. 一种包装材料的制造方法,其为权利要求1或9所述的包装材料的制造方法,其中,所述聚烯烃系密封剂层通过挤出温度为 $250^{\circ}\text{C}\sim 330^{\circ}\text{C}$ 的挤出层压法来层叠。

## 包装材料及包装体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包装材料及包装体。本申请对在2019年3月22日申请的日本特愿2019-055594主张优先权,援引其内容。

### 背景技术

[0002] 例如对食品、医药品、洗护用品等固体、粉末、液体状内容物进行包装的包装材料主要通过使用例如聚氨酯系粘接剂等将聚乙烯或聚丙烯等热熔融粘合性膜(以下记为密封剂层)层叠在聚酯、聚酰胺、聚丙烯等各种拉伸膜基材或铝箔等金属箔基材上来制造。特别是在包装材料需要阻气性时,在包装材料中设置无机蒸镀膜基材层、乙烯-乙烯醇共聚物等阻气性优异的层。

[0003] 被包装材料包装的内容物由于有各种材料,因此有根据内容物的特性不同、对包装材料带来各种影响的情况。

[0004] 例如专利文献1中记载了以着色性物质为内容物时也能够防止对包装材料的着色的阻气性包装材料。该阻气性包装材料是依次层叠基材层、粘接层、阻气层、锚涂层、聚烯烃系树脂层而成。该层叠体的锚涂层如下形成:使以0.01质量%~5质量%的范围包含不饱和羧酸或其酸酐的聚烯烃共聚树脂在实质上不含非挥发水性化助剂的情况下以数均粒径为1 $\mu\text{m}$ 以下分散,将获得的水性分散液进行涂布及干燥,从而形成。进而,聚烯烃系树脂层是一边对熔融挤出的聚烯烃系树脂的接触于锚涂层的表面进行臭氧处理、一边进行层叠的。

[0005] 例如专利文献2中记载了能够对醇浓度为50质量%以上的液体或该液体的含浸物安全地进行密封包装的醇含有物用包装袋。该醇含有物用包装袋是依次层叠基材层、粘接层、阻隔层、锚涂层、聚烯烃系树脂层而成的。该层叠体的阻隔层是将铝箔或者铝氧化物或硅氧化物蒸镀在基材膜上而成的蒸镀膜。锚涂层如下形成:使包含0.01质量%~5质量%的不饱和羧酸或其酸酐的聚烯烃聚合树脂以其数均粒径达到1 $\mu\text{m}$ 以下的方式分散,且使得实质上不含非挥发水性化助剂,将如此形成的水性分散液进行涂布之后,进行加热干燥,从而形成。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利第5359079号公报

[0009] 专利文献2:日本专利第5415670号公报

### 发明内容

[0010] 发明要解决的技术问题

[0011] 但是,上述那样的现有包装材料及包装体具有以下问题。

[0012] 被包装材料包装的内容物中例如有包含酸性/碱性物质、香料、表面活性剂、高沸点有机溶剂、药效成分、醇、挥发性物质等的情况。这种内容物由于有导致包装材料的层叠体的层压强度降低、引起层叠体剥离的情况,因此被称作强渗透性内容物。

[0013] 例如,强渗透性内容物由于会透过包装材料、使层压中使用的聚氨酯粘接剂溶胀、溶解,因此具有使聚氨酯粘接剂的粘接功能降低的问题。特别是,当包装材料的一部分使用铝箔或无机蒸镀膜基材等阻隔性基材时,聚氨酯粘接剂的粘接功能易于降低。

[0014] 其理由认为是由于透过密封剂层的强渗透性内容物被阻隔性基材捕获,从而蓄积在聚氨酯粘接剂中。

[0015] 与此相对,根据专利文献1、2记载的技术,具有即便是包含着色性物质或醇的内容物也不会发生使用氨基甲酸酯系粘接剂时那样的溶胀、溶解的特征。但是,专利文献1、2记载的技术对于可获得粘接强度的适应性良好的基材是有限的,特别是由于与无机蒸镀膜基材的粘接强度弱,因此即便不发生溶胀、溶解,也具有不适于收容强渗透性内容物的包装材料的问题。

[0016] 本发明鉴于上述问题而作出,其目的在于,对于使用了无机蒸镀膜基材的包装材料,提供即便是所包装的内容物是强渗透性内容物、也可抑制因强渗透性内容物的影响所导致的层压强度降低的包装材料及包装体。

[0017] 用于解决技术问题的手段

[0018] 为了解决上述技术问题,本发明第一方式的包装材料依次层叠有:

[0019] 由高分子树脂组合物形成的基材;

[0020] 由无机化合物形成的阻气性蒸镀层;

[0021] 使用包含选自金属烷氧化物、金属烷氧化物的水解物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种化合物和含羟基的高分子化合物的组合物所形成的阻气性涂覆层;

[0022] 包含酸改性聚烯烃树脂和硅烷偶联剂、且接触于所述阻气性涂覆层而形成的粘接层;以及

[0023] 聚烯烃系密封剂层。

[0024] 上述第一方式的包装材料中,可以是:所述阻气性涂覆层是在包含选自金属烷氧化物、金属烷氧化物的水解物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种化合物和含羟基的高分子化合物的组合物中进一步使用选自异氰酸酯衍生物、异氰酸酯衍生物的水解物及异氰酸酯衍生物的聚合物中的至少1种化合物所形成的组合物。

[0025] 上述第一方式的包装材料中,所述粘接层中,相对于所述酸改性聚烯烃树脂100质量份,所述硅烷偶联剂可以为0.2质量份以上且2.0质量份以下。

[0026] 上述第一方式的包装材料中,所述硅烷偶联剂可以是环氧系硅烷偶联剂。

[0027] 上述第一方式的包装材料中,所述环氧系硅烷偶联剂可以由选自3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷及3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷中的至少1种化合物形成。

[0028] 上述第一方式的包装材料中,所述阻气性蒸镀层可以包含氧化硅及氧化铝中的至少一者。

[0029] 上述第一方式的包装材料中,所述金属烷氧化物可以由选自四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷及三异丙氧基铝中的至少1种化合物形成。

[0030] 上述第一方式的包装材料中,所述粘接层的干燥后的涂布量可以为0.1~2.0g/m<sup>2</sup>。

[0031] 上述第一方式的包装材料可以进一步具备纸制片材。

[0032] 本发明第二方式的包装体具备:由上述第一方式的包装材料形成的包装袋;和收容在所述包装袋中且包含强渗透性材料的强渗透性内容物。

[0033] 本发明的另一包装体具备:由具备纸制片材的上述第一方式的包装材料所形成的液体用纸容器;和收容在所述液体用纸容器中且包含强渗透性材料的强渗透性内容物。

[0034] 本发明第三方式是第一方式的包装材料的制造方法。

[0035] 该方法中,聚烯烃系密封剂层利用挤出温度为250℃~330℃的挤出层压法来层叠。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明的包装材料及包装体,即便是包装的内容物为强渗透性内容物,也可抑制因强渗透性内容物的影响所导致的层压强度的降低。

## 附图说明

[0038] 图1为表示本发明第一实施方式的包装体之一例的示意正视图。

[0039] 图2为表示本发明第一实施方式的包装材料之一例的示意截面图。

[0040] 图3为本发明第二实施方式的包装材料的示意截面图。

[0041] 图4为表示该包装材料的变形例的示意截面图。

[0042] 图5为表示用该包装材料形成的液体用纸容器之一例的图。

## 具体实施方式

[0043] 参照附图说明本发明第一实施方式的包装体及包装材料。

[0044] 图1为表示本实施方式的包装体之一例的示意正视图。图2为表示本实施方式的包装材料之一例的示意截面图。

[0045] 如图1所示,本实施方式的包装体3具备包装袋1和强渗透性内容物2。

[0046] 图1所示的一例中,包装袋1是热封第一层叠膜1a和第二层叠膜1b而成的平口袋。包装袋1的正视形状作为一例为大致矩形状。图1中,第一层叠膜1a配置在图示的表侧。第二层叠膜1b具有与第一层叠膜1a同样的外形,与第一层叠膜1a重叠地配置于第一层叠膜1a的背侧。

[0047] 在包装袋1的角落部形成有构成用于在包装袋1敞口时注出强渗透性内容物2的流路的注入口部1d。注入口部1d还可以根据需要实施有线状等压纹加工。注入口部1d的内部还可以根据需要设置有省略图示的注出管。注入口部1d中还可以根据需要设置有用于敞口的槽口、成为敞口辅助线的脆弱部等。

[0048] 包装体3如下制造:在将强渗透性内容物2注入到将第一层叠膜1a及第二层叠膜1b的三边进行热封而成的袋体中的状态下,对开口部进行热封,从而制造。

[0049] 但是,只要能收容后述的强渗透性内容物2,则包装袋1的种类并不限于平口袋。例如,包装体3中使用的包装袋1还可以是收纳拉链袋、立式袋等。

[0050] 本实施方式中的强渗透性内容物2是包含适当的强渗透性材料的内容物。强渗透性材料是指对包装材料的渗透性高的物质。

[0051] 例如,在由层叠膜构成的包装袋的内部收容强渗透性材料时,有强渗透性材料从层叠膜的内层向外层渗透的危险。渗透至层叠膜的强渗透性材料有使层叠膜劣化的危险。

例如,渗透至层叠膜的强渗透性材料有将层叠膜的膜基材腐蚀、或降低层叠膜的层间密合强度的危险。

[0052] 作为这种强渗透性材料的例子,可以举出酸性物质、碱性物质、香料、表面活性剂、高沸点有机溶剂、药效成分、醇、挥发性物质等。

[0053] 但是,包装袋1中也可以代替强渗透性内容物2而收容不含强渗透性材料的内容物。

[0054] 因此,作为包装袋1中能够收容的内容物的例子,可举出可食用剂、生活用剂、医药用剂、工业用剂、试剂等。

[0055] 例如,作为可食用剂的例子,可举出牛奶、茶、咖啡、食用油、果汁、软饮料、碳酸饮料、酒等饮料、调味料、食用油、醋、调味汁、辛辣料粉末、咖喱粉等料理用剂等。

[0056] 例如,作为生活用剂,可举出洗涤剂、牙膏、生发液、生发剂、洗发水、护发素、烫发液、化妆用剂、入浴剂、芳香剂、洗护用品、地板用蜡等。

[0057] 例如,作为医药用剂,可举出含漱剂、膏状药、消毒剂等医药品。

[0058] 例如,作为工业用剂,可举出试剂类、机油、发动机油、有机硅油等。

[0059] 例如,作为试剂,可举出1-薄荷脑、d-柠檬萜、水杨酸甲酯、樟树等。

[0060] 第一层叠膜1a及第二层叠膜1b均可使用作为本实施方式包装材料的层叠膜4。

[0061] 如图2所示,层叠膜4至少依次层叠基材4A、阻气性蒸镀层4B、阻气性涂覆层4C、粘接层4D及聚烯烃系密封剂层4E而构成。

[0062] 层叠膜4还可根据需要具备除基材4A、阻气性蒸镀层4B、阻气性涂覆层4C、粘接层4D及聚烯烃系密封剂层4E以外的层状部。例如,层叠膜4还可以具备用于提高表面强度的表面保护层、形成有图像的印刷层、用于在层间提高密合强度的涂覆层等。

[0063] 基材4A是由适当的高分子树脂组合物形成的膜材料。例如,作为成为基材4A主成分的高分子树脂材料,可举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯树脂,聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂,聚苯乙烯树脂、6,6-尼龙等聚酰胺树脂,聚碳酸酯树脂、聚丙烯腈树脂、聚酰亚胺树脂等。

[0064] 基材4A可以使用拉伸膜材料,也可以使用未拉伸膜材料。作为基材4A,更优选使用特别是在两轴方向上拉伸而成的膜材料。

[0065] 作为基材4A,从防湿性、填充适应性、易敞口性、耐冲击性、手感及废弃性等观点出发,更优选使用聚酰胺膜、聚酯膜、聚丙烯膜。作为基材4A,特别优选使用聚酯膜。

[0066] 基材4A中还可以含有公知的各种添加剂。例如,基材4A中可以根据需要使用稳定剂、防静电剂、增塑剂、润滑剂、抗氧化剂等添加剂。

[0067] 基材4A的厚度并无特别限定。基材4A的厚度从加工适应性、填充适应性的观点出发,可以为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。基材4A的厚度更优选为 $6\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0068] 为了提高基材4A与后述阻气性蒸镀层4B的密合性,还可以对基材4A的表面实施电晕处理、等离子体处理、臭氧处理等作为前处理。另外,还可以对基材4A的表面实施化学试剂处理、溶剂处理等。

[0069] 特别是,如果实施等离子体处理,则后述阻气性蒸镀层4B与基材4A会牢固地密合,因此更优选对基材4A实施等离子体处理。

[0070] 另外,同样地,为了提高基材4A与后述阻气性蒸镀层4B的密合性,也可设置涂覆

层。

[0071] 作为涂覆层的材料,可举出选自通过多元醇类与异氰酸酯化合物的反应而获得的有机化合物、通过聚异氰酸酯化合物与水的反应而具有脲键的有机化合物、聚乙烯亚胺及其衍生物、聚烯烃系乳胶、聚酰亚胺、三聚氰胺、苯酚、无机二氧化硅以及有机硅烷化合物中的至少1种以上的化合物。

[0072] 作为多元醇类的例子,可举出丙烯酸多元醇、聚乙烯基缩醛、聚苯乙烯基多元醇及聚氨酯多元醇等。

[0073] 作为异氰酸酯化合物,可使用芳香族系的甲苯二异氰酸酯(TDI)或二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、脂肪族系的二甲苯二异氰酸酯(XDI)或己撑二异氰酸酯(HMDI)等单体类、以及它们的聚合物、衍生物,这些物质可单独举出或者可举出混合物等,通过丙烯酸多元醇与异氰酸酯化合物反应而形成的氨基甲酸酯键,可获得与基材4A或阻气性蒸镀层4B的高密合性。

[0074] 作为无机二氧化硅的例子,可举出有机改性胶体二氧化硅等。

[0075] 作为有机硅烷化合物,可举出硅烷偶联剂及其水解物等。

[0076] 作为涂覆层中特别优选的材料,可举出包含通式 $R' Si(OR)_3$ ( $R'$ :烷基、乙烯基、缩水甘油氧基丙基等、 $R$ :烷基等)所示的3官能有机硅烷或所述3官能有机硅烷的水解物、和丙烯酸多元醇与异氰酸酯化合物的复合物的组合物。所述3官能有机硅烷可举出乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷等,其中, $R'$ 中包含环氧基的缩水甘油氧基三甲氧基硅烷或环氧环己基乙基三甲氧基硅烷等可获得与基材4A和阻气性蒸镀层4B的特别高的密合性,特别优选。获得水解物的方法可以通过在3官能有机硅烷中添加酸或碱等进行水解的方法等已知方法来获得。

[0077] 这些涂覆材料中还可以添加各种添加剂,例如固化促进剂、抗氧化剂、流平剂、流动调节剂、催化剂、交联反应促进剂、填充剂等。

[0078] 所述涂覆层的厚度优选为 $0.01\mu m \sim 2.0\mu m$ 的范围。厚度比 $0.01\mu m$ 薄时,难以获得均匀的涂膜、有密合性降低的情况。另外,厚度超过 $2.0\mu m$ 时,由于很厚,因此无法使涂膜保持柔软性,有因外部因素而在涂膜中产生龟裂的危险,因此不优选。特别优选的是 $0.05\mu m \sim 0.5\mu m$ 的范围内。

[0079] 作为所述涂覆层的形成方法,例如可以使用浸渍法、辊涂法、凹版涂布、反向涂布、气刀涂布、逗号涂布、模涂、网版印刷法、喷雾涂布等公知的涂布方式、或者胶版印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法等公知的印刷方式。对于干燥条件,通常使用的条件就可以。

[0080] 阻气性蒸镀层4B由具有阻气性的无机化合物构成。图2所示的例子中,阻气性蒸镀层4B层叠在基材4A上。

[0081] 作为无机化合物,可举出硅、铝、钛、锆、锡、镁等的氧化物、氮化物及氟化物等,可以是一种物质,也可以是多种物质的混合物。

[0082] 阻气性蒸镀层4B特别优选为氧化铝或氧化硅,由于在保持阻气性的同时、透明性及对于煮沸-蒸馏灭菌处理的耐水性也优异,因此作为阻气性蒸镀层4B是优选的。

[0083] 氧化铝或氧化硅的蒸镀层的氧化度只要是不损害阻气性、透明性等的范围,则氧化度也可以没有限制。

[0084] 阻气性蒸镀层4B的厚度优选为 $5nm$ 以上且 $300nm$ 以下。

[0085] 超过300nm时,有挠性降低、易于产生裂纹的危险,因此更优选为5nm以上且300nm以下。

[0086] 作为阻气性蒸镀层4B的形成方法,可举出电阻加热式、感应加热式、EB加热式等真空蒸镀法、或者在氧、二氧化碳气体与不活泼性气体等的混合气体的存在下进行成膜的反应性蒸镀法、反应性溅射法、反应性离子镀法、等离子体气相沉积法(CVD)等。

[0087] 阻气性涂覆层4C是将在包含含羟基的高分子化合物的水溶液或者水与醇的混合溶液中混合选自金属烷氧化物或预先经水解的金属烷氧化物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种而得到的涂覆剂涂覆在阻气性蒸镀层4B上,并进行加热干燥、层叠而成的层。

[0088] 作为所述阻气性涂覆层4C中使用的含羟基的高分子化合物的例子,可举出聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素、甲酸钠、乙烯-乙醇共聚物等。优选阻气性良好的聚乙烯醇(以下记为PVA)。

[0089] 所述阻气性涂覆层4C中使用的金属烷氧化物用通式 $M(OR)_n$ (M:Si、Ti、Al、Zr等金属,R:CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等烷基)表示。

[0090] 作为具体的例子,通式 $Si(OR^1)_4$ [通式(1)](其中,通式(1)中R<sup>1</sup>表示CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)所示的四乙氧基硅烷(Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>)、四甲氧基硅烷(Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)、三异丙氧基铝(Al(O-2'-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>)等在水解后、在水系溶剂中较为稳定,因此优选。获得水解物的方法可以通过在金属烷氧化物中添加酸或碱等进行水解的方法等已知方法来获得。

[0091] 阻气性涂覆层4C是以在包含含羟基的高分子化合物的水溶液或者水与醇的混合溶液中混合选自金属烷氧化物或经水解的金属烷氧化物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种而得到的涂覆剂作为起始原料,金属烷氧化物是富有如下反应性的无机成分:在溶液中发生水解、缩聚反应,形成链状或三维树枝状的聚合物,通过伴随干燥加热的溶剂的蒸发,聚合进一步进行。

[0092] 在形成含羟基的高分子化合物的羟基与金属烷氧化物的水解物的羟基的强氢键、金属氧化物发生缩聚时,由于含羟基的高分子化合物分散在金属氧化物之间,因此膜结构体接近于陶瓷膜,阻气性涂覆层4C自身也表现出高阻气性。

[0093] 另外,所述阻气性涂覆层4C还可以如下形成:在煮沸灭菌加热处理、高温高压灭菌处理等需要耐水性、耐热性时,在所述包含含羟基的高分子化合物的水溶液或者水与醇的混合溶液中混合选自所述金属烷氧化物或预先经水解的金属烷氧化物及金属烷氧化物的聚合物中的至少1种而得到的涂覆剂中、再进一步新添加选自通式 $(R^2Si(OR^3))_n$ [通式(2)](其中,通式(2)中,R<sup>2</sup>表示有机官能团,R<sup>3</sup>表示CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>或C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)所示的硅化合物、其水解物及其聚合物中的至少1种化合物并混合,将所得溶液进行涂覆、加热干燥,从而形成。

[0094] 通式(2)中的有机官能团R<sup>2</sup>例如更优选选自乙烯基、环氧、甲基丙烯酰氧基、脲基及异氰酸酯等非水性官能团。非水性官能团由于官能团是疏水性的,因此耐水性进一步提高。

[0095] 通式(2)所示的硅化合物优选是使用选自异氰酸酯衍生物、异氰酸酯衍生物的水解物及异氰酸酯衍生物的聚合物中的至少1种化合物所形成的组合物。

[0096] 通式(2)所示的硅化合物为多聚物时,优选三聚物。具体地为通式 $(NCO-R^4Si(OR^3))_3$ (式中R<sup>4</sup>为(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,n为1以上)所示的1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰酸酯。其是3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷的缩合物。

[0097] 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯更优选为1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯,进一步优选为1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

[0098] 获得水解物的方法可以通过在通式(2)所示硅化合物中添加酸或碱等进行水解的方法等已知方法来获得。

[0099] 已知该1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯虽然在异氰脲酸酯部没有了化学反应性,但由于脲酸酯部的极性,显示与反应同样的性能。一般来说,与3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷同样地添加在粘接剂等中,作为粘接性提高剂是已知的。因此,通过将1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯添加在 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 和含羟基的高分子化合物中,基于氢键,可以防止阻气性涂覆层4C因水导致的溶胀,可以提高耐水性。

[0100] 另外,3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷的反应性高、溶液稳定性低,而脲酸酯部由于其极性,虽非水溶性,但易于分散在水系溶液中,可以稳定地保持溶液粘度,其耐水性性能与3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷是同等的。进而,脲酸酯部不仅具有耐水性,由于其极性,与 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 、具有羟基的水溶性高分子难以变成阻隔的孔。

[0101] 另外,作为通式(2)的有机官能团 $\text{R}^2$ ,可优选使用3-缩水甘油氧基丙基或2-(3,4环氧环己基)基。这些有机官能团由于通过水解而与通式(1)的 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及含羟基的高分子化合物形成氢键,因此难以变成阻隔的孔、可以在不损害阻气性的情况下提高耐水性。

[0102] 此外,上述实施方式的说明中,以金属烷氧化物的金属元素为硅的例子进行了说明,但金属烷氧化物的金属不限于硅。金属烷氧化物的金属例如还可以是铝等。

[0103] 进而,所述阻气性涂覆层4C在不损害阻隔性的范围内,还可以添加异氰酸酯化合物、硅烷偶联剂或分散剂、稳定化剂、粘度调节剂、着色剂等公知的添加剂。

[0104] 例如,作为添加在涂覆剂中的异氰酸酯化合物,可以使用其分子中具有2个以上异氰酸酯基(NCO基)的物质。作为异氰酸酯化合物,例如还可以使用甲苯二异氰酸酯(以下记为TDI)、三苯基甲烷三异氰酸酯(以下记为TTI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(以下记为TMXDI)等单体类、及它们的聚合物、衍生物等。

[0105] 阻气性涂覆层4C的厚度随涂覆剂的种类而不同,例如干燥后的厚度可以是约 $0.01\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的范围。为 $50\mu\text{m}$ 以上时,由于在膜中易于产生裂纹,因此覆膜的干燥后厚度更优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0106] 作为阻气性涂覆剂的涂布方法,例如可以使用浸渍法、辊涂法、凹版涂布、反向涂布、气刀涂布、逗号涂布、模涂、网版印刷法、喷雾涂布等公知的涂布方式、或者胶印印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法等公知的印刷方式。

[0107] 阻气性涂覆层4C通过层叠在阻气性蒸镀层4B上,对在阻气性蒸镀层4B中产生的针孔、裂纹、晶界等缺陷或微细孔进行填充、增强,由此形成致密结构,其发挥提高阻气性及作为阻气性蒸镀层4B的保护层的作用。

[0108] 另外,阻气性涂覆层4C与后述粘接层4D的密合性也优异。

[0109] 粘接层4D是将包含酸改性聚烯烃树脂和硅烷偶联剂的水性介质涂覆液涂布在阻气性涂覆层4C之后进行加热、干燥而形成,将阻气性涂覆层4C与后述聚烯烃系密封剂层4E彼此粘接。这里,水性介质是指水或水与有机溶剂的混合液。

[0110] 粘接层4D中使用的酸改性聚烯烃树脂以烯烃成分为主成分、利用不饱和羧酸成分

进行酸改性而成。

[0111] 作为酸改性聚烯烃树脂,例如可举出乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸-马来酸酐共聚物、乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物、酸酐改性聚乙烯、酸酐改性聚丙烯、酸酐改性乙烯-丙烯树脂、酸酐改性乙烯-丁烯树脂、酸酐改性丙烯-丁烯树脂、或酸酐改性乙烯-丙烯-丁烯树脂、或者利用丙烯酸酯等对这些酸改性树脂进一步进行丙烯酸改性而得到的树脂。进而,还可以在5质量%以上且40质量%以下的范围内对酸改性聚烯烃树脂进行氯化。

[0112] 粘接层4D中含有的硅烷偶联剂的种类并无特别限定。例如,作为对粘接层4D优选的硅烷偶联剂,可举出环氧系硅烷偶联剂、乙烯基系硅烷偶联剂、苯乙烯基系硅烷偶联剂、甲基丙烯酸系硅烷偶联剂、丙烯酸系硅烷偶联剂、氨基系硅烷偶联剂、异氰脲酸酯硅烷偶联剂、脲基系硅烷偶联剂、巯基系硅烷偶联剂、异氰酸酯系硅烷偶联剂、酸酐系硅烷偶联剂等。作为硅烷偶联剂,更优选使用环氧系硅烷偶联剂。

[0113] 粘接层4D中的硅烷偶联剂的含量相对于酸改性聚烯烃树脂100质量份、可以为0.2质量份以上且2.0质量份以下、更优选为0.2质量份以上且1.5质量份以下、特别优选为0.5质量份以上且1.0质量份以下。

[0114] 硅烷偶联剂的含量小于0.2质量份时,有与阻气性涂覆层4C及烯烃系密封剂层的密合性差的危险。硅烷偶联剂的含量超过2质量份时,涂覆液的溶液稳定性差,因此有无法均匀地涂布在涂布对象上的危险。

[0115] 作为可作为硅烷偶联剂使用的化合物,例如可举出3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷或3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷。其中,为了能够形成与阻气性涂覆层4C及烯烃系密封剂层的密合性优异的粘接层4D,作为硅烷偶联剂,更优选使用3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷或3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷。

[0116] 粘接层4D的厚度(干燥后的涂布量)只要可获得密合性,则无特别限定,从加工适应性的观点出发,优选为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。特别是在利用挤出层压法进行粘贴时,从耐内容物性的观点出发,更优选为 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0117] 作为粘接层4D的涂布方法,例如可以使用浸渍法、辊涂法、凹版涂布、反向涂布、气刀涂布、逗号涂布、模涂、网版印刷法、喷雾涂布等公知的涂布方式、或者胶印印刷法、凹版印刷法、丝网印刷法等公知的印刷方式。

[0118] 聚烯烃系密封剂层4E是用于将层叠膜4彼此热封的层状部。聚烯烃系密封剂层4E形成在层叠膜4的最外层。

[0119] 作为构成聚烯烃系密封剂层4E的树脂,例如可使用选自低密度聚乙烯(LDPE)、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HMPE)、乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物等聚乙烯系树脂;均聚丙烯树脂、丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚物树脂、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等聚丙烯系树脂;以及乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)等乙烯- $\alpha$ , $\beta$ 不饱和羧酸共聚物;与乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸乙酯等乙烯- $\alpha$ , $\beta$ 不饱和羧酸共聚物的酯化物的共聚物;用钠离子或锌离子将羧酸部位交联而成的乙烯- $\alpha$ , $\beta$ 不饱和羧酸共聚物的离子交联物;乙烯-

马来酸酐接枝聚合物或通过接枝聚合等对乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐等三元共聚物为代表的酸酐改性聚烯烃等烯烃系树脂进行了酸改性的改性聚烯烃树脂;乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物等环氧化合物改性聚烯烃;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的单独的树脂或2种以上的掺混物等。

[0120] 聚烯烃系密封剂层4E的厚度例如根据包装袋1的热封部1c的密封宽度、所需强度、内容物等决定为适当厚度即可。例如,聚烯烃系密封剂层4E的厚度可以为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。

[0121] 作为聚烯烃系密封剂层4E的形成方法的例子,可举出使用双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂将由上述树脂形成的膜状物进行粘贴的干式层压法;使用无溶剂粘接剂进行粘贴的无溶剂干式层压法;将上述树脂加热熔融并以帘状挤出来进行粘贴的挤出层压法等。

[0122] 作为聚烯烃系密封剂层4E的形成方法,特别是利用挤出层压法将上述树脂单层熔融挤出、或通过2种以上的共有熔融挤出来进行粘贴的背层压法、或者熔融挤出至聚烯烃系密封剂膜的内侧的三明治层压法由于能够在高温下热压接在粘接层4D上,密合性进一步提高,因此更优选。

[0123] 作为利用挤出层压法将聚烯烃系密封剂层4E熔融挤出至粘接层4D面时的T模头下的树脂温度,优选为 $250^{\circ}\text{C}\sim 330^{\circ}\text{C}$ 。为 $250^{\circ}\text{C}$ 以下时,由于所挤出的聚烯烃系树脂的氧化不足,与粘接层4D的粘接强度降低。为 $330^{\circ}\text{C}$ 以上时,挤出树脂的凝集力降低、与粘接层4D的粘接强度降低。

[0124] 另外,还可以一边向从T模头挤出的树脂与粘接层4D接触的部分及其附近流入臭氧进行臭氧处理、或者实施电晕处理等表面活性化处理,一边进行粘贴。

[0125] 如预先进行所述粘接层4D涂布在阻气性涂覆层4C上并干燥的工序、在别的工序中利用挤出层压法等将聚烯烃系密封剂层4E熔融挤出进行粘贴那样,粘接层4D的形成工序与熔融挤出聚烯烃系密封剂层4E进行粘贴的工序可以是分开的方法。

[0126] 另外,还可以是将粘接层4D涂布在阻气性涂覆层4C上并进行干燥、在相同工序中连续地将聚烯烃系密封剂层4E在挤出层压法等相同工序中进行熔融挤出来进行粘贴的方法。

[0127] 根据需要,在形成层叠膜4之后,还可以通过热层压法进行加热及加压,进一步使粘接强度变得更强。

[0128] 基材4A中,还可以在与阻气性蒸镀层成相反侧的面上设置例如拉伸尼龙、拉伸聚酯及拉伸聚丙烯等缓和层。当设置这种缓和层时,层叠膜4的耐针孔性、耐冲击性及耐热性等提高。

[0129] 层叠膜4通过依次层叠以上说明的基材4A、阻气性蒸镀层4B、阻气性涂覆层4C、粘接层4D及聚烯烃系密封剂层4E而形成。但是,当根据需要设置其它层状部时,夹着其它层状部按上述顺序进行层叠。各层状部的形成顺序、形成单位并无特别限定。

[0130] 为了制造包装袋1,首先剪切层叠膜4使其分别成为第一层叠膜1a及第二层叠膜1b的外形。进而,将第一层叠膜1a和第二层叠膜1b按照彼此的聚烯烃系密封剂层4E相向的方式进行层叠。第一层叠膜1a及第二层叠膜1b的层叠体通过热封装置,三边的外周部被热封。由此,制造一边开口的包装袋1。此外,当在包装袋1的注入部1d设置敞口辅助线等脆弱部时,在形成包装袋1之前的任一时间点形成脆弱部。脆弱部的加工例如可以使用激光加工

等。

[0131] 制造包装袋1后,从开口部填充强渗透性内容物2。之后,通过热封装置将包装袋1的开口部热封。如此,在包装袋1的整个外周部形成热封部1c。由此,将包装袋1密封、制造包装体3。

[0132] 接着,对本实施方式的层叠膜4及包装袋1的作用进行说明。

[0133] 如上所述,层叠膜4在基材4A与聚烯烃系密封剂层4E之间具备分别具有阻气性的阻气性蒸镀层4B、阻气性涂覆层4C和粘接层4D。

[0134] 阻气性蒸镀层4B的阻气性通过阻气性蒸镀层4B所含的无机化合物构成致密的层结构来获得。

[0135] 这种无机化合物的层硬而脆,因此弯曲层叠膜4、作用外力时,易于产生裂纹。裂纹成为降低阻气性的原因。

[0136] 本实施方式中,阻气性蒸镀层4B进一步被阻气性涂覆层4C覆盖。

[0137] 阻气性涂覆层4C例如通过通式(1)的硅化合物发生水解,硅化合物的水解物的羟基与含羟基的高分子化合物的羟基形成强氢键。因此,在阻气性涂覆层4C中分散有对硅化合物的致密网络具有柔软性的含羟基的高分子化合物。含羟基的高分子化合物由于键合在来源于通式(1)的硅化合物的官能团配置的部位上,因此没有偏差地分散在宽范围内。结果,难以在膜结构体的内部形成上述气体易于透过的孔。

[0138] 如此,由于阻气性蒸镀层4B被具有阻气性和柔软性的阻气性涂覆层4C覆盖,因此通过协同效果,层叠膜4的阻气性进一步提高。

[0139] 通过层叠膜4,如此可抑制强渗透性材料的渗透。

[0140] 进而,阻气性涂覆层4C中,通过通式(2)的硅化合物发生水解所形成的羟基与通式(1)的硅化合物的水解物的羟基及含羟基的高分子化合物的羟基形成强氢键。另一方面,通过通式(2)的具有疏水性的有机官能团形成网络,即便对含羟基的高分子化合物的氢键加成水、也可以防止溶胀。因而,膜结构体的耐水性显著提高。

[0141] 进而,本实施方式中,在阻气性涂覆层4C与粘接层4D的粘接部中,通过阻气性涂覆层4C中的通式(1)及(2)所含硅化合物分别发生水解而产生的极性强的硅烷醇基与粘接层4D的环氧系硅烷偶联剂的极性强的环氧基的相互作用而形成牢固的键。由此,阻气性涂覆层4C与粘接层4D即便是强渗透性内容物的强渗透性物质到达、也可以维持彼此的粘接力。

[0142] 另外,通过阻气性涂覆层4C的含羟基的高分子化合物的极性强的羟基与粘接层4D的环氧系硅烷偶联剂的极性强的环氧基的相互作用而形成牢固的键。由此,阻气性涂覆层4C与粘接层4D同样地即便强渗透性内容物的强渗透性物质到达、也可维持彼此的粘接力。

[0143] 进而,粘接层4D中的酸改性聚烯烃树脂的聚烯烃树脂成分与聚烯烃系密封剂层4E中的聚烯烃系树脂由于同为树脂体系,因此产生牢固的粘接强度,粘接层4D与聚烯烃系密封剂层4E即便是强渗透性内容物的强渗透性物质到达、也可维持粘接力。

[0144] 如以上说明的那样,根据本实施方式的包装材料及包装体,即便是包装的内容物为强渗透性内容物,也可抑制强渗透性内容物的影响所导致的层压强度的降低。

[0145] 实施例

[0146] 以下,对上述实施方式的层叠膜4及包装体3的实施例1~8与比较例1~5一起进行说明。下述[表1]示出了实施例1~8及比较例1~5的包装材料的层构成、内容物的种类及评

价结果。其中[表1]中省略了各层的符号。

[0147]

[表1]

|      | 基材表面处理  | 阻气性蒸镀层材料 | 阻气性涂覆层材料 | 粘接层  |                            | 密封剂层 |      |              | 评价         |          |            |
|------|---------|----------|----------|------|----------------------------|------|------|--------------|------------|----------|------------|
|      |         |          |          | 材料   | 涂布量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 层压方法 | 材料   | 树脂温度<br>(°C) | 厚度<br>(μm) | 层压<br>强度 | 水蒸气<br>阻隔性 |
|      |         |          |          |      |                            |      |      |              |            |          |            |
| 实施例1 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 实施例2 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物B | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 实施例3 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物C | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 实施例4 | 无       | 氧化硅      | 组合物a     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 实施例5 | 涂覆层     | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 实施例6 | 氧等离子体处理 | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 实施例7 | 无       | 氧化铝      | 组合物b     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 实施例8 | 涂覆层     | 氧化铝      | 组合物b     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ○        | ○          |
| 比较例1 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物D | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ×        | ○          |
| 比较例2 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物E | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ×        | ○          |
| 比较例3 | 无       | 氧化铝      | 无        | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | △        | △          |
| 比较例4 | 无       | 氧化硅      | 无        | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | △        | △          |
| 比较例5 | 无       | 氧化铝      | 组合物c     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ×        | △          |
| 比较例6 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物A | 2.5                        | 挤出层压 | LDPE | 290          | 20         | ×        | ○          |
| 比较例7 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 240          | 20         | ×        | ○          |
| 比较例8 | 无       | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物A | 0.5                        | 挤出层压 | LDPE | 350          | 20         | ○        | ×          |

[0148] 关于[表1]中的组合物A~E的组成,示于下述[表2]中。

[0149]

| [表2] | 基料树脂           |     | 硅烷偶联剂            |     |
|------|----------------|-----|------------------|-----|
|      | 材料             | 质量份 | 材料               | 质量份 |
| 组合物A | 酸酐改性聚乙烯树脂      | 100 | 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 | 1   |
| 组合物B | 酸酐改性聚乙烯树脂      | 100 | 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷 | 0.5 |
| 组合物C | 酸酐改性聚乙烯树脂      | 100 | 3-缩水甘油氧基丙基二甲氧基硅烷 | 1   |
| 组合物D | 双组分固化型聚酯聚氨酯粘接剂 | 100 | 无                | -   |
| 组合物E | 酸酐改性聚乙烯树脂      | 100 | 无                | -   |

[0150] [实施例1]

[0151] 如[表1]所示,作为实施例1的包装材料的基材4A,使用厚度12 $\mu\text{m}$ 的没有表面处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜([表1]中为“PET”)。

[0152] 作为阻气性蒸镀层4B,使用氧化铝。氧化铝是使用真空蒸镀法在基材4A上成膜至厚度15nm。利用XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy、X射线光电子分光法)测定阻气性蒸镀层4B中铝(B)与氧(A)的存在比率B/A时,为 $B/A=1/1.8$ 。

[0153] 阻气性涂覆层4C的材料使用组合物a。组合物a含有作为金属烷氧化物的四乙氧基硅烷( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、以下称作TEOS)或预先经水解的TEOS及它们的聚合物、和具有羟基的高分子化合物PVA而构成。

[0154] 利用棒涂机将后述的涂布液涂布在由氧化铝形成的阻气性蒸镀层4B的上表面。

[0155] 作为涂布液,使用通过下述方法制备的涂布液用溶液(a)、(b)的混合液(阻气性涂覆用溶液)。涂布液用溶液(a)、(b)的混合比例在将各自的固体成分的质量表示为a、b时,为a:b=70:30。

[0156] 涂布液用溶液(a)是在TEOS 17.9g和甲醇10.0g中添加盐酸(0.1N)72.1g,搅拌30分钟,作为经水解的水解溶液获得。水解溶液的固体成分为5%(质量比SiO<sub>2</sub>换算)。

[0157] 涂布液用溶液(b)是获得聚乙烯基醇的5%(质量比)、水/甲醇=95/5(质量比)水溶液。

[0158] 在上述混合液的涂布后,利用干燥机在120℃下干燥涂膜1分钟。由此,形成膜厚约0.3μm的阻气性涂覆层4C。

[0159] 作为粘接层4D的材料,使用组合物A。

[0160] 如[表2]所示,组合物A获得相对于酸酐改性聚乙烯树脂100质量份、添加了1质量份的作为环氧系硅烷偶联剂的3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷而成的水性分散体。

[0161] 粘接层4D是使用棒涂法涂布在阻气性涂覆层4C上后,利用干燥机在120℃下干燥涂膜1分钟,按照干燥后的涂布量达到0.5g/m<sup>2</sup>的方式进行成膜而成。

[0162] 作为聚烯烃系密封剂层4E([表1]中为“密封剂层”),使用厚度20μm的低密度聚乙烯(LDPE)。聚烯烃系密封剂层4E通过在290℃的温度下利用挤出层压加工层叠在粘接层4D上。

[0163] 如此,制造实施例1的层叠膜4。

[0164] 将实施例1的层叠膜4裁剪为第一层叠膜1a及第二层叠膜1b的形状之后,形成外周部的三边被热封了的包装袋1。向包装袋1中从开口部填充包含强渗透性材料的强渗透性内容物α([表1]中为“内容物α”)。

[0165] 作为强渗透性内容物α,使用1(字母1)薄荷脑。

[0166] 填充强渗透性内容物α之后,将包装袋1的开口部热封。由此,制造具有四边被密封的袋形状的实施例1的包装体3。

[0167] [实施例2~8]

[0168] (包装材料)

[0169] 如[表1]所示,实施例2的层叠膜4作为粘接层4D使用组合物B代替组合物A,除此之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0170] 如[表2]所示,组合物B除了将组合物A中的3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的量变为0.5质量份之外,与组合物A同样地构成。

[0171] 如[表1]所示,实施例3的层叠膜4作为粘接层4D使用组合物C代替组合物A,除此之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0172] 如[表2]所示,组合物C除了代替组合物A中的3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷而使用3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷之外,与组合物A同样地构成。

[0173] 如[表1]所示,实施例4的层叠膜4除了将阻气性蒸镀层4B的材质从氧化铝变为氧化硅之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。氧化硅中氧(B)与硅(A)的存在比率B/A为1.5。

[0174] 实施例5的层叠膜4为了提高阻气性蒸镀层4B的密合性,在基材4A的表面上形成涂覆层之后再形成阻气性蒸镀层4B,除此之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0175] 作为涂覆层的材料,使用如下的溶液:按照相对于丙烯酸多元醇的OH基、NCO基达

到等量的方式添加丙烯酸多元醇和三苯甲基 (triidyl) 异氰酸酯,按照总固体成分达到5质量%的方式用乙酸乙酯进行稀释,添加相对于总固体成分为5质量%的 $\beta$ - (3,4环氧环己基)三甲氧基硅烷并进行混合,由此得到的溶液。

[0176] 利用棒涂机将上述混合溶液涂布在阻气性蒸镀层4B上,利用干燥机在120℃下干燥1分钟,获得膜厚约0.3 $\mu\text{m}$ 的涂覆层。

[0177] 实施例6的层叠膜4为了提高阻气性蒸镀层4B的密合性,对基材4A的表面进行氧等离子体处理之后再形成阻气性蒸镀层4B,除此之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0178] 实施例7的层叠膜4作为阻气性涂覆层4C的材料使用组合物b,除此之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0179] 组合物b使用在实施例1中说明的涂布液用溶液(a)、(b)中添加有后述涂布液用溶液(c)的阻气性涂覆用溶液而形成。

[0180] 作为涂布液用溶液(c),使用用水/IPA=1/1溶液将1,3,5-三(3-甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯稀释、调整至固体成分为5% (重量比 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 换算)而得到的溶液。

[0181] 涂布液用溶液(a)、(b)、(c)的混合比例在将各自的固体成分的质量表示为A、B、C时,为A:B:C=100:20:10。这里,A为TEOS的 $\text{SiO}_2$ 的固体成分(换算值)、B为PVA的固体成分、C为1,3,5-三(3-甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯的 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 的固体成分(换算值)。组合物b使用该涂覆液、与组合物a的阻气性涂覆层同样地进行成膜。

[0182] 实施例8的层叠膜4为了提高阻气性蒸镀层4B的密合性,在基材4A的表面上与实施例5同样地形成涂覆层之后再形成阻气性蒸镀层4B,除此之外,与实施例7的层叠膜4同样地构成。

[0183] (包装体)

[0184] 实施例2~8的包装体3除了包装袋1用实施例2~8的层叠膜4制造之外,与实施例1的包装体3同样地制造。

[0185] [比较例1~8]

[0186] (包装材料)

[0187] 比较例1、2的层叠膜作为各自的粘接层4D使用组合物D、E代替组合物A,除此之外与实施例1的层叠膜4同样地构成。比较例1、2的粘接层的干燥后涂布量均为0.5g/m<sup>2</sup>。

[0188] 如[表2]所示,作为组合物D,使用双组分固化型聚酯聚氨酯系树脂。

[0189] 组合物D的固体成分浓度为30质量%,组合物D按照干燥后涂布量达到0.5g/m<sup>2</sup>的方式使用棒涂机进行涂布后,在120℃下干燥1分钟。由此,形成比较例1的粘接层。

[0190] 作为组合物E,由不含硅烷偶联剂的酸改性聚乙烯树脂构成。作为酸改性聚乙烯树脂的材料,使用与组合物A的酸改性聚乙烯树脂同样的材料。

[0191] 如[表1]所示,比较例3、4的层叠膜除了没有阻气性涂覆层之外,分别与实施例1、4同样地构成。

[0192] 比较例5的层叠膜除了使用组合物c作为阻气性涂覆层的材料之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0193] 组合物c使用聚酯系水性乳胶作为盖涂层。组合物c的固体成分浓度为30质量%。组合物c按照干燥后的膜厚度达到0.3 $\mu\text{m}$ 的方式使用棒涂机进行涂布后,在120℃下干燥1分钟。由此,形成比较例5的非阻气性涂覆层。

[0194] 比较例6的层叠膜除了使粘接层的干燥后的涂布量为 $2.5\text{g}/\text{m}^2$ 之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0195] 比较例7的层叠膜除了使挤出层压时的温度为 $240^\circ\text{C}$ 之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0196] 比较例8的层叠膜除了使挤出层压时的温度为 $350^\circ\text{C}$ 之外,与实施例1的层叠膜4同样地构成。

[0197] (包装体)

[0198] 比较例1~8的包装体除了与包装袋1同样的包装袋用比较例1~8的层叠膜制造之外,与实施例1的包装体3同样地制造。

[0199] [评价]

[0200] 作为各实施例、各比较例的评价,将各个包装袋在 $40^\circ\text{C}$ 、90%下保管1个月后,使其敞口。研究敞口后的包装袋的层叠膜有无认为是因内容物的影响所发生的劣化。具体地说,研究了层叠膜的层压强度及水蒸汽阻隔性。

[0201] 评价以良好(good、在[表1]中记载为“○”)、差(bad、[表1]中记载为“△”)、非常差(very bad、[表1]中记载为“×”)的三个等级进行。

[0202] 层压强度根据JIS Z1707测定。各等级的内容如下所述。

[0203] “良好”: $5\text{N}/15\text{mm}$ 以上

[0204] “差”:在“良好”与“非常差”之间的范围

[0205] “非常差”: $2\text{N}/15\text{mm}$ 以下

[0206] 水蒸汽阻隔性根据JIS Z7129测定。各等级的内容如下所述。

[0207] “良好”: $0.5\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下

[0208] “差”:在“良好”与“非常差”之间的范围

[0209] “非常差”: $1.0\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以上

[0210] [评价结果]

[0211] 如[表1]所示,实施例1~8的层压强度及水蒸汽阻隔性均评价为“良好”。

[0212] 而比较例3、4可见认为是因层压强度导致的挤出层压树脂的LDPE的伸展,层压强度及水蒸汽阻隔性均评价为“差”。

[0213] 比较例1、2、5、6、7由于均发生了层间剥离,因此层压强度评价为“非常差”。

[0214] 比较例8由于因高温挤出而流动性变高的树脂破坏了阻气性蒸镀层,因此水蒸汽阻隔性评价为“非常差”。

[0215] 由以上结果可知,实施例1~8即便是所包装的内容物为强渗透性内容物,也可抑制因强渗透性内容物的影响所导致的层压强度的降低,还维持了水蒸汽阻隔性。

[0216] 对于本发明的第二实施方式,参照图3~图5进行说明。以下的说明中,对于与已经说明过的共同的构成,带有同一符号,将重复的说明省略。

[0217] 图3为本实施方式的包装材料50的示意截面图。包装材料50具有将第一实施方式的层叠膜4和纸制片材10接合而成的构成。

[0218] 作为构成片材10的纸,根据所形成的纸容器的尺寸等,可以适当选择单位面积质量为 $200\sim 500\text{g}/\text{m}^2$ 、密度为 $0.6\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内者进行使用。单位面积质量小于 $200\text{g}/\text{m}^2$ 时,作为容器有可能无法获得充分的韧性或强度。另外,超过 $500\text{g}/\text{m}^2$ 时,成形为容器时的加

工适应性差、而且经济上也不优选。

[0219] 在片材的一个面上形成有表面树脂层12。表面树脂层12构成后述的液体用纸容器的外表面,由聚烯烃系树脂形成。表面树脂层12的厚度例如可以为10~50 $\mu\text{m}$ 左右。表面树脂层12可以利用挤出层压法来形成。

[0220] 图3所示的层叠膜4的聚烯烃系密封剂层4E具备聚烯烃树脂层41和聚烯烃树脂系密封剂膜42,通过上述的挤出层压的三明治层压法或背层压法而形成。聚烯烃系密封剂层4E的厚度例如可以为40~100 $\mu\text{m}$ 左右。此为一例,聚烯烃系密封剂层4E的构成也可以是第一实施方式中说明的任一种方式。

[0221] 层叠膜4是使基材4A侧与片材10相向而配置的。层叠膜4和片材10在与表面树脂层12成相反侧的面上、通过接合树脂层11而一体地接合。接合树脂层11可以由聚烯烃树脂形成。接合树脂层11的厚度例如可以为10~50 $\mu\text{m}$ 左右。接合树脂层11可以通过挤出层压法来形成。

[0222] 作为形成表面树脂层12、接合树脂层11及聚烯烃树脂层41的树脂的具体例子,可使用选自低密度聚乙烯(LDPE)、直链状低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HMPE)、乙烯- $\alpha$ 烯烃共聚物等聚乙烯系树脂;均聚丙烯树脂、丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚物树脂、丙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物等聚丙烯系树脂;以及乙烯-丙烯酸共聚物(EAA),乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)等乙烯- $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸共聚物;与乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸乙酯等乙烯- $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸共聚物的酯化物的共聚物;用钠离子或锌离子将羧酸部位交联而成的乙烯- $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸共聚物的离子交联物;乙烯-马来酸酐接枝聚合物或通过接枝聚合等对乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐等三元共聚物为代表的酸酐改性聚烯烃等烯烃系树脂进行了酸改性的改性聚烯烃树脂;乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物等环氧化合物改性聚烯烃;乙烯-乙酸乙酯共聚物中的单独的树脂或2种以上的掺混物等。

[0223] 上述树脂可以是单层熔融挤出、也可以是2种以上的共有熔融挤出。

[0224] 作为通过挤出层压法进行熔融挤出时的T模头下的树脂温度,优选为250 $^{\circ}\text{C}$ ~330 $^{\circ}\text{C}$ 。为250 $^{\circ}\text{C}$ 以下时,由于所挤出的聚烯烃系树脂的氧化不足,层间的粘接强度降低。为330 $^{\circ}\text{C}$ 以上时,挤出树脂的凝集力降低、层间的粘接强度降低。

[0225] 另外,还可以一边向从T模头挤出的树脂及其附近流入臭氧进行臭氧处理、或者实施电晕处理等表面活性化处理,一边进行粘贴。

[0226] 接合树脂层11由于与基材4A相接触,因此也优选上述中的选自乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)等乙烯- $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸共聚物;与乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸乙酯等乙烯- $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸共聚物的酯化物的共聚物;用钠离子或锌离子将羧酸部位交联而成的乙烯- $\alpha,\beta$ 不饱和羧酸共聚物的离子交联物;乙烯-马来酸酐接枝聚合物或通过接枝聚合等对乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐等三元共聚物为代表的酸酐改性聚烯烃等烯烃系树脂进行了酸改性的改性聚烯烃树脂;乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物等环氧化合物改性聚烯烃;乙烯-乙酸乙酯共聚物中的单独的树脂或2种以上的掺混物的单层或2层以上的共有熔融挤出。

[0227] 包装材料50可以如下制造:准备形成有表面树脂层12的片材10和层叠膜4,在利用挤出层压法形成接合树脂层11的同时、将片材10与层叠膜4进行接合,从而制造。

[0228] 根据需要,还可以在将片材10与层叠膜4接合后,利用热层压法进行加热及加压,进一步使粘接强度变得更强。

[0229] 图4表示包装材料的另一例。图示的包装材料50A中,通过层叠膜4的聚烯烃系密封剂层4E将层叠膜4与片材10接合。基材4A中,在不与片材10相向一侧的面上,利用挤出层压的三明治层压法形成了具有聚烯烃树脂层13A和聚烯烃树脂系密封剂膜13B的容器用密封剂层13。聚烯烃树脂层13A及聚烯烃树脂系密封剂膜13B的材质可以与包装材料50中的聚烯烃树脂层41及聚烯烃树脂系密封剂膜42同样。此时,聚烯烃树脂层41由于与基材4A接触,因此与接合树脂层11同样,优选选自乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMAA)等乙烯- $\alpha, \beta$ 不饱和羧酸共聚物;与乙烯-丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-甲基丙烯酸甲酯、乙烯-甲基丙烯酸乙酯等乙烯- $\alpha, \beta$ 不饱和羧酸共聚物的酯化物的共聚物;用钠离子或锌离子将羧酸部位交联而成的乙烯- $\alpha, \beta$ 不饱和羧酸共聚物的离子交联物;乙烯-马来酸酐接枝聚合物或通过接枝聚合等对乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐等三元共聚物为代表的酸酐改性聚烯烃等烯烃系树脂进行了酸改性的改性聚烯烃树脂;乙烯-缩水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物等环氧化合物改性聚烯烃;乙烯-乙酸乙烯酯共聚物中的单独的树脂或2种以上的掺混物的单层或2层以上的共有熔融挤出。

[0230] 制造包装材料50A时,准备层叠膜4中除去了聚烯烃系密封剂层4E的部分。对其利用挤出层压的三明治层压法形成容器用密封剂层13之后,一边利用挤出层压的三明治层压法形成聚烯烃系密封剂层4E、一边将形成有表面树脂层12的片材10与层叠膜4进行接合,由此可以制造包装材料50A。

[0231] 此时,粘接层4D可以预先形成并干燥,还可以利用挤出层压法、在形成聚烯烃系密封剂层4E的同一工序内形成。

[0232] 根据需要,还可以在将片材10与层叠膜4接合后,利用热层压法进行加热及加压,进一步使粘接强度变得更强。

[0233] 包装材料50或包装材料50A通过利用按压等设置折线、冲裁成规定形状,可以制成液体用纸容器的坯料。将该坯料沿着折线弯折、组装,对必要的部分进行加热熔融粘合,则可以制造由本实施方式的包装材料形成的液体用纸容器。

[0234] 本实施方式的液体用纸容器由于使用层叠膜4制造而成,因此阻气性蒸镀层4B及阻气性涂覆层4C与聚烯烃系密封剂层4E的层压强度良好。因此,即便填充烫发液、洗涤剂、浓缩洗涤剂、洗发水、护发素、入浴剂、芳香剂等挥发性物质或包含挥发性物质的各种强渗透性内容物作为内容物,阻气性蒸镀层4B及阻气性涂覆层4C与聚烯烃系密封剂层4E之间的层压强度也不会降低,作为重量大的内容物用的液体纸容器或长期保存用的液体纸容器可优选地使用。进而,水蒸汽等的阻隔性优异。

[0235] 图5中作为使用了包装材料50的液体用纸容器之一例,示出了屋顶包型的液体用纸容器100。制造液体用纸容器100时,折叠上述坯料制作筒状的躯干部。接着,形成底部,制作有底容器。向该有底容器填充内容物,折叠上部开口部进行密封,形成顶面部。由此,完成填充密封有内容物的液体用纸容器100(包装体)。

[0236] 液体用纸容器的形状并不限于上述屋顶包型,也可以制成使上部平坦地折入的平顶型或其它适当的形状。

[0237] 本实施方式中,表面树脂层12的一部分在制作液体用纸容器时通过热熔融粘合与

聚烯烃系密封剂层4E或容器用密封剂层13相接合。因此,表面树脂层12的材质优选能够与对应的聚烯烃系密封剂层4E或容器用密封剂层13发生热熔融粘合。

[0238] 表面树脂层12及聚烯烃系密封剂层4E中还可以掺混低结晶性橡胶成分。

[0239] 本实施方式中,成为液体用纸容器内表面的容器用密封剂层13或聚烯烃系密封剂层4E(这些层由多层构成时,为其最内层)更优选是由使用茂金属催化剂等单位点催化剂聚合而成的聚烯烃(茂金属系聚烯烃)形成。已知乙烯系聚合物或丙烯系聚合物可以通过选择催化剂来控制分子量、分子量分布、支链结构等结构特征,若为本领域技术人员,则还可以根据催化剂的种类区别聚合物的种类。使用了单位点催化剂的聚烯烃由于分子量分布变得均匀,因此可以使密封强度变得稳定。

[0240] 以下,使用实施例及比较例进一步说明第二实施方式。

[0241] 下述[表3]中示出了实施例9、10及比较例9、10的包装材料中的层叠膜的层构成及评价结果。

[0242]

[表3]

|       | 基材表面处理 | 阻气性蒸镀层材料 | 阻气性涂覆层材料 | 粘接层  |                        | 密封剂层材料                            | 评价   |        |
|-------|--------|----------|----------|------|------------------------|-----------------------------------|------|--------|
|       |        |          |          | 材料   | 涂布量(g/m <sup>2</sup> ) |                                   | 层压强度 | 水蒸汽阻隔性 |
| 实施例9  | 无      | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物A | 0.5                    | 使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 | ○    | ○      |
| 实施例10 | 涂覆层    | 氧化铝      | 组合物b     | 组合物A | 0.5                    | 使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 | ○    | ○      |
| 比较例9  | 无      | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物D | 0.5                    | 使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 | x    | ○      |
| 比较例10 | 无      | 氧化铝      | 组合物a     | 组合物E | 0.5                    | 使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物 | x    | ○      |

[0243] (实施例9)

[0244] 作为密封剂层,利用使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,除此之外,准备与实施例1相同的层叠膜。

[0245] 作为片材10,准备单位面积质量为 $400\text{g}/\text{m}^2$ 的牛奶纸盒原纸。在片材10的一个面上利用挤出层压法形成由LDPE形成的厚度 $20\mu\text{m}$ 的表面树脂层12。

[0246] 使层叠膜的基材与片材10的未设有表面树脂层12的面相向,通过使用了乙烯-不饱和羧酸共聚物的挤出层压(挤出温度 $290^\circ\text{C}$ ),将层叠膜与片材粘贴。由此,制作具有厚度 $20\mu\text{m}$ 的接合树脂层11的实施例9的包装材料。

[0247] (实施例10)

[0248] 作为密封剂层,利用使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,除此之外,准备与实施例8相同的层叠膜。将该层叠膜与实施例9同样地与片材10粘贴,制作实施例10的包装材料。

[0249] (比较例9)

[0250] 作为密封剂层,利用使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,除此之外,准备与比较例1相同的层叠膜。将该层叠膜与实施例9同样地与片材10粘贴,制作比较例9的包装材料。

[0251] (比较例10)

[0252] 作为密封剂层,利用使用茂金属系催化剂聚合而成的乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物,除此之外,准备与比较例2相同的层叠膜。将该层叠膜与实施例9同样地与片材10粘贴,制作比较例10的包装材料。

[0253] 将各实施例及比较例的包装材料冲裁成规定形状制作坯料,制作各例的屋顶包型液体用纸容器。向其中填充上述内容物 $\alpha$ 后进行密封,制作各例的包装体。

[0254] 对于各例的包装袋,与第一实施方式的实施例同样地评价层压强度及水蒸汽阻隔性。

[0255] 如[表3]所示,实施例9及10的层压强度及水蒸汽阻隔性均评价为“良好”。

[0256] 而比较例9及10由于发生了层间剥离,因此层压强度评价为“非常差”。

[0257] 由以上的结果可知,第二实施方式的液体用纸容器中,即便是包装的内容物为强渗透性内容物,也可抑制因强渗透性内容物的影响所导致的层压强度的降低,还维持了水蒸汽阻隔性。

[0258] 以上对本发明的优选实施方式及实施例进行了说明,但本发明并不受该实施方式及实施例所限定。在不脱离本发明主旨的范围内,可以进行构成的附加、省略、置换及其它变更。

[0259] 另外,本发明不受上述的说明所限定,仅由后附的权利要求书的范围来限定。

[0260] 产业上的可利用性

[0261] 本发明可以适用于包装材料及包装体。

[0262] 符号说明

[0263] 1 包装袋

[0264] 1a 第一层叠膜

[0265] 1b 第二层叠膜

[0266] 1c 热封部

[0267] 1d 注入口部

[0268] 2 强渗透性内容物

- [0269] 3 包装体
- [0270] 4 层叠膜(包装材料)
- [0271] 4A 基材
- [0272] 4B 阻气性蒸镀层
- [0273] 4C 阻气性涂覆层
- [0274] 4D 粘接层
- [0275] 4E 聚烯烃系密封剂层
- [0276] 10 片材
- [0277] 50、50A 包装材料
- [0278] 100 液体用纸容器

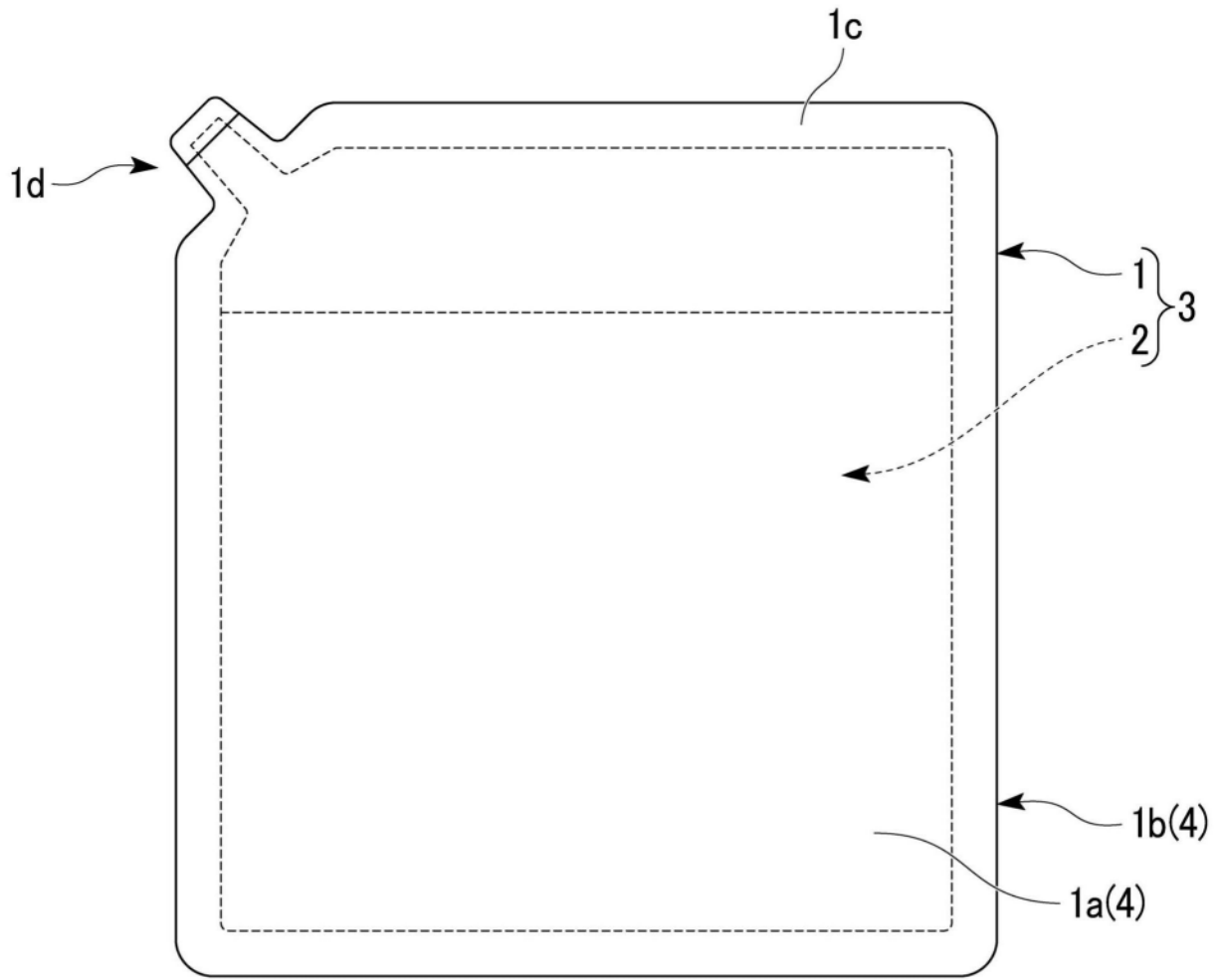


图1

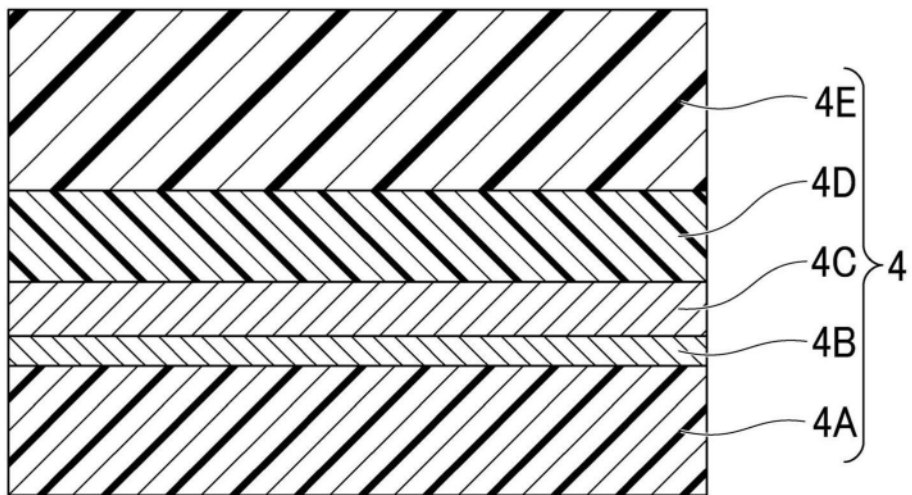


图2

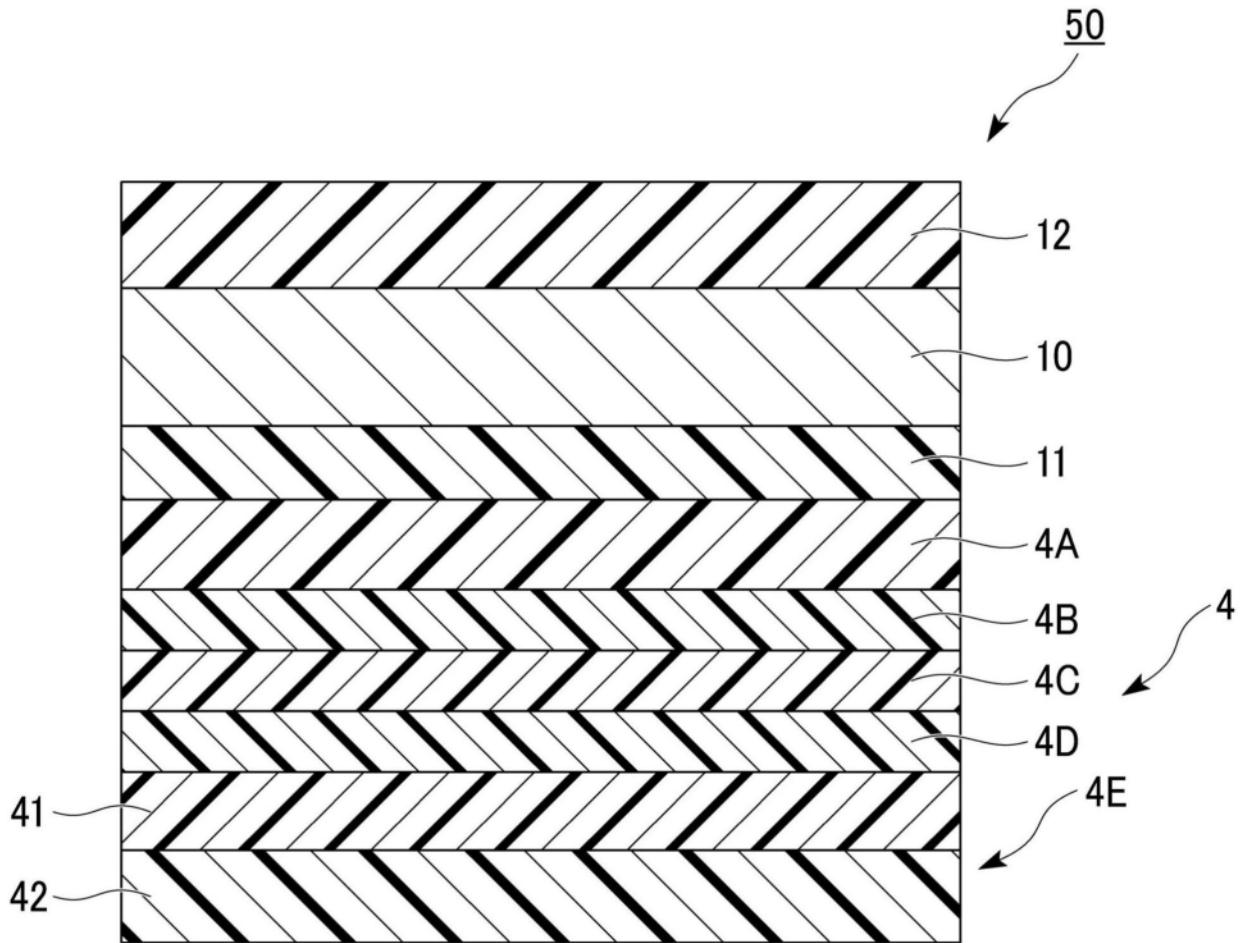


图3

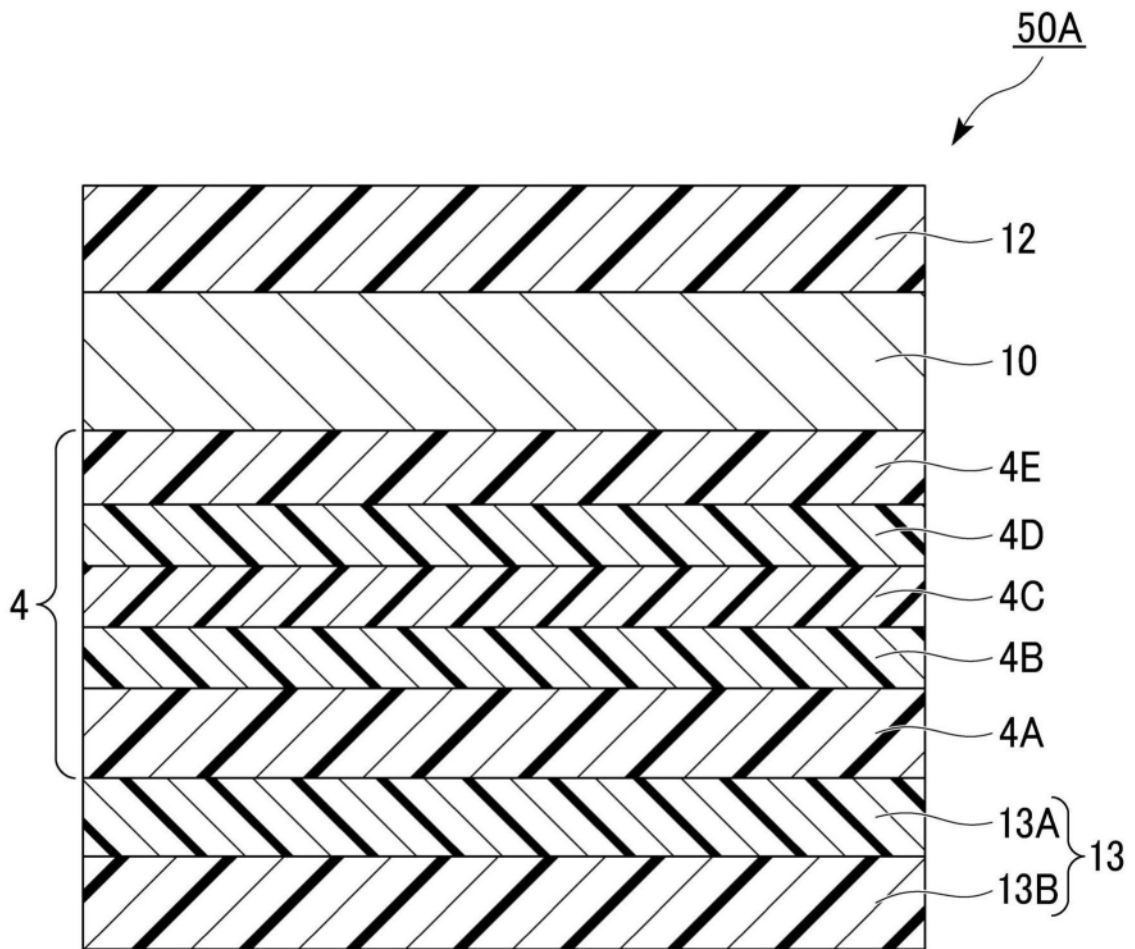


图4

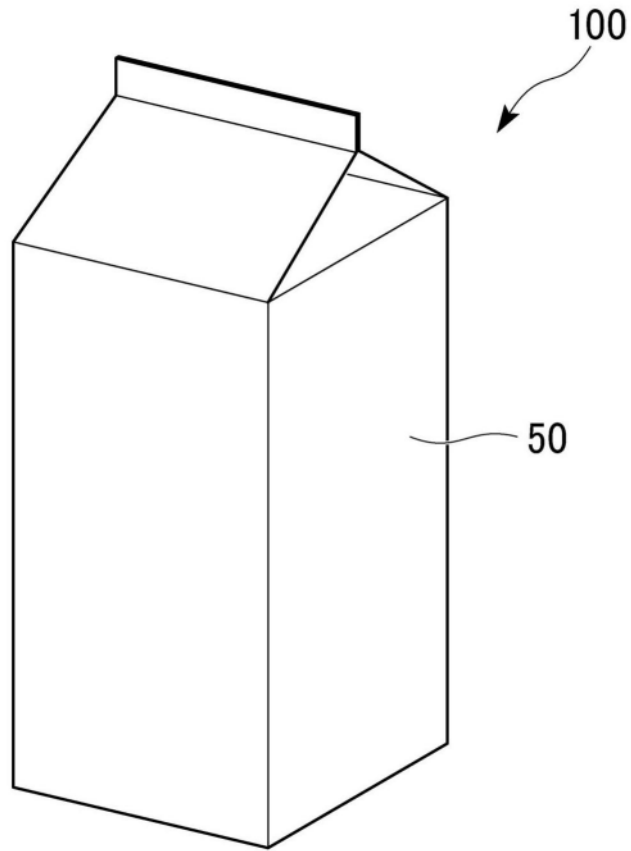


图5