



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119384355 A

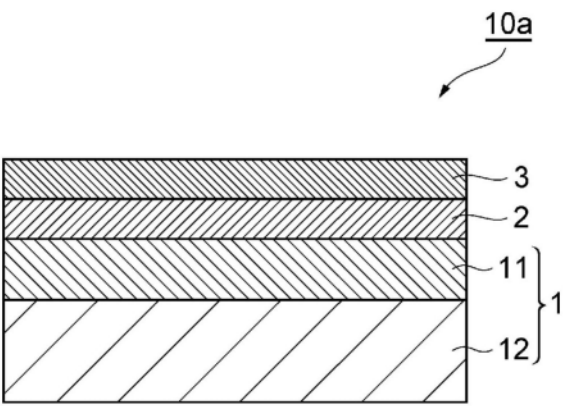
(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202380039674.X
(22) 申请日 2023.05.11
(30) 优先权数据
2022-078669 2022.05.12 JP
2022-105772 2022.06.30 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.11.11
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/017786 2023.05.11
(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/219141 JA 2023.11.16
(71) 申请人 凸版控股株式会社
地址 日本
(72) 发明人 福上美季 古田薰 世木典子
(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 吴倩
(51) Int.Cl.
B32B 27/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

权利要求书2页 说明书40页 附图7页

(54) 发明名称
阻气膜、包装膜和包装袋

(57) 摘要
一种阻气膜,其依次具备含有聚丙烯系树脂的基材层、含无机氧化物的蒸镀层和阻气性被覆层,基材层具备第一表层和芯层,蒸镀层形成在第一表层侧,用纳米压痕法测定的第一表层的硬度为0.02~0.15GPa,芯层的硬度为0.07GPa以上,芯层的硬度比第一表层的硬度大。



1. 一种阻气膜,其依次具备含有聚丙烯系树脂的基材层、含无机氧化物的蒸镀层和阻气性被覆层,

所述基材层具备第一表层和芯层,所述蒸镀层形成在所述第一表层侧,

用纳米压痕法测定的所述第一表层的硬度为 $0.02 \sim 0.15\text{GPa}$,所述芯层的硬度为 0.07GPa 以上,所述芯层的硬度比所述第一表层的硬度大。

2. 根据权利要求1所述的阻气膜,其中,所述第一表层含有丙烯- α -烯烃共聚物。

3. 根据权利要求1或2所述的阻气膜,其中,所述第一表层的厚度相对于所述芯层的厚度之比为 $1/100 \sim 1/5$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的阻气膜,其中,用纳米压痕法测定的所述第一表层的复合弹性模量为 $1.2 \sim 2.5\text{GPa}$,所述芯层的复合弹性模量为 2.0GPa 以上。

5. 根据权利要求1或2所述的阻气膜,其中,所述无机氧化物含有氧化铝和氧化硅中的至少一种。

6. 根据权利要求1或2所述的阻气膜,其中,所述阻气性被覆层由组合物的固化体形成,所述组合物含有:具有羟基的水溶性高分子和选自金属醇盐、硅烷偶联剂及它们的水解物中的至少一种。

7. 根据权利要求1或2所述的阻气膜,其中,在所述基材层和所述蒸镀层之间还具备增粘涂层。

8. 根据权利要求1或2所述的阻气膜,其中,所述基材层依次具有所述第一表层、所述芯层和第二表层。

9. 根据权利要求8所述的阻气膜,其中,所述第二表层含有丙烯- α -烯烃共聚物。

10. 根据权利要求9所述的阻气膜,其中,用纳米压痕法测定的所述第二表层的硬度为 $0.02 \sim 0.15\text{GPa}$ 。

11. 根据权利要求1或2所述的阻气膜,其中,所述蒸镀层的厚度为 $5\text{nm} \sim 80\text{nm}$ 。

12. 一种包装膜,其具备:

权利要求1所述的阻气膜、

与所述阻气性被覆层重叠的密封层、和

将所述阻气性被覆层和所述密封层粘接的粘接层,

其中,对所述包装膜实施蒸煮处理后,用纳米压痕法测定的所述粘接层的硬度为 0.1MPa 以上且小于 0.9MPa 。

13. 根据权利要求12所述的包装膜,其中,在所述蒸煮处理的实施前,用纳米压痕法测定的所述粘接层的硬度为 1.0MPa 以上。

14. 根据权利要求12或13所述的包装膜,其中,所述粘接层的厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

15. 根据权利要求12或13所述的包装膜,其中,所述基材层和所述密封层分别为聚烯烃膜,

所述包装膜中的聚烯烃的总质量的比例为90质量%以上。

16. 根据权利要求12或13所述的包装膜,其中,所述基材层是拉伸聚丙烯膜,

所述密封层是未拉伸聚丙烯膜。

17. 根据权利要求12或13所述的包装膜,其进一步具备与所述基材层重叠的最外层、和将所述最外层和所述基材层粘接的第二粘接层,

所述粘接层将所述基材层和所述密封层粘接，
所述第二粘接层将所述基材和所述最外层粘接。

18. 根据权利要求17所述的包装膜，其中，将所述最外层在120℃下暴露15分钟后，由下述式(1)求出的所述最外层的MD方向的热收缩率为1%以上，

对所述包装膜实施蒸煮处理后，用纳米压痕法测定的所述第二粘接层的硬度为0.1MPa以上且小于0.9MPa，

$$\text{MD方向的热收缩率}(\%) = (\text{加热前的MD方向长度} - \text{加热后的MD方向长度}) / \text{加热前的MD方向长度} \times 100(1)。$$

19. 一种包装袋，其是权利要求12或13所述的包装膜的制袋物。

阻气膜、包装膜和包装袋

技术领域

[0001] 本公开涉及阻气膜、包装膜和包装袋。

背景技术

[0002] 阻气膜经过煮沸处理、蒸煮(retort)处理等加热杀菌处理,被广泛应用于食品和医药品用的包装材料中。在包装食品和医药品等内容物时,为了抑制内容物的变质和腐败,维持它们的品质,减小透氧率是重要的。因此,以往作为适合上述用途的阻气膜,使用的是采用了具有耐热性且透氧率小的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜基材的阻气膜。

[0003] 然而,关于具备阻气膜的包装材料,从对环境问题的意识提高来看,为了提高回收再利用适应性,正在研究使用了单一原材料的包装材料、即所谓的单材质包装材料。包装材料一般多使用聚丙烯等聚烯烃膜,因此为了制作单材质包装材料,阻气薄的基材也要求使用聚烯烃膜。

[0004] 作为聚烯烃膜的聚丙烯膜具有优异的透明性、机械强度、耐热性等。因此,此前也一直在研究将聚丙烯膜用作阻气膜的基材。例如,在下述专利文献1中,提出了在聚丙烯膜中混合乙烯- α -烯烃共聚物的方法,另外,在专利文献2和3中提出了层叠不同的聚丙烯膜的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开昭63-291929号公报

[0008] 专利文献2:日本特开昭63-290743号公报

[0009] 专利文献3:日本专利第2969657号

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 但是,使用了聚丙烯膜的以往的阻气膜难以兼顾加热杀菌处理后的良好的氧阻隔性和层间密合性。

[0012] 本公开的一个方面的目的是提供一种阻气膜,其具备聚丙烯系基材的同时,能够兼顾加热杀菌处理后的良好的氧阻隔性和层间密合性。本公开的一个方面的目的还是提供一种使用了该阻气膜的包装膜及包装袋。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本公开的一个方面是提供一种阻气膜,其依次具备含有聚丙烯系树脂的基材层、含有无机氧化物的蒸镀层和阻气性被覆层,基材层具备第一表层和芯层,蒸镀层形成在第一表层侧,用纳米压痕法测定的第一表层的硬度为0.02~0.15GPa,芯层的硬度为0.07GPa以上,芯层的硬度比第一表层的硬度大。

[0015] 上述的阻气膜在具备聚丙烯系基材的同时,能够兼顾加热杀菌处理后的良好的氧阻隔性和层间密合性。

- [0016] 在一个形态中,第一表层可以含有丙烯- α -烯烃共聚物。
- [0017] 在一个形态中,第一表层的厚度相对于芯层的厚度之比可以为1/100~1/5。
- [0018] 在一个形态中,用纳米压痕法测定的第一表层的复合弹性模量可以为1.2~2.5GPa,芯层的复合弹性模量可以为2.0GPa以上。
- [0019] 在一个形态中,无机氧化物可以含有氧化铝和氧化硅中的至少一种。
- [0020] 在一个形态中,阻气性被覆层可以由组合物的固化体形成,所述组合物含有:具有羟基的水溶性高分子和选自金属醇盐、硅烷偶联剂及它们的水解物中的至少一种。
- [0021] 在一个形态中,阻气膜在基材层和蒸镀层之间还可以具备增粘涂层。
- [0022] 在一个形态中,基材层可以依次具有第一表层、芯层和第二表层。
- [0023] 在一个形态中,第二表层可以含有丙烯- α -烯烃共聚物。
- [0024] 在一个形态中,用纳米压痕法测定的第二表层的硬度可以为0.02~0.15GPa。
- [0025] 在一个形态中,蒸镀层的厚度可以为5nm~80nm。
- [0026] 本公开的另一方面提供一种包装膜,其具备:上述阻气膜、与阻气性被覆层重叠的密封层、和将阻气性被覆层和密封层粘接的粘接层,其中,对包装膜实施蒸煮处理后,用纳米压痕法测定的粘接层的硬度为0.1MPa以上且小于0.9MPa。
- [0027] 在一个形态中,在蒸煮处理的实施前,用纳米压痕法测定的所述粘接层的硬度可以为1.0MPa以上。
- [0028] 在一个形态中,粘接层的厚度可以为0.5 μ m~10 μ m。
- [0029] 在一个形态中,基材层和密封层分别为聚烯烃膜,包装膜中的聚烯烃的总质量的比例可以为90质量%以上。
- [0030] 在一个形态中,基材层是拉伸聚丙烯膜,密封层可以是未拉伸聚丙烯膜。
- [0031] 在一个形态中,包装膜进一步具备与基材层重叠的最外层、和将最外层和基材层粘接的第二粘接层,粘接层将基材层和密封层粘接,第二粘接层可以将基材和最外层粘接。
- [0032] 在一个形态中,将最外层在120℃下暴露15分钟后,由下述式(1)求出的最外层的MD方向的热收缩率为1%以上,对包装膜实施蒸煮处理后,用纳米压痕法测定的第二粘接层的硬度可以为0.1MPa以上且小于0.9MPa,
- [0033] MD方向的热收缩率(%)=(加热前的MD方向长度-加热后的MD方向长度)/加热前的MD方向长度 \times 100(1)
- [0034] 本公开的一个方面提供一种包装袋,其是上述包装膜的制袋物。
- [0035] 发明效果
- [0036] 根据本公开的一个方面,可以提供在具备聚丙烯系基材的同时,能够兼顾加热杀菌处理后的良好的氧阻隔性和层间密合性的阻气膜。另外,根据本公开的一个方面,可以提供使用了该阻气膜的包装膜及包装袋。

附图说明

- [0037] 图1是表示第一实施方式的阻气膜的示意剖视图。
- [0038] 图2是表示第一实施方式的变形例的阻气膜的示意剖视图。
- [0039] 图3是表示第一实施方式的包装膜的示意剖视图。
- [0040] 图4是表示第一实施方式的变形例的包装膜的示意剖视图。

[0041] 图5是表示第二实施方式的层叠体的图,图5(a)是第二实施方式的层叠体的示意俯视图,图5(b)是表示第二实施方式的层叠体的示意剖视图。

[0042] 图6是第二实施方式的包装袋的一例的概略正视图。

[0043] 图7是表示第二实施方式的变形例的层叠体的示意剖视图。

[0044] 图8是表示烘箱加热时的热收缩率的测定方法的示意图。

具体实施方式

[0045] 以下,将根据情况参照附图详细说明本公开的实施方式。然而,本公开不限于以下实施方式。

[0046] [第一实施方式]

[0047] <阻气膜>

[0048] 图1是表示第一实施方式的阻气膜的示意剖视图。如图1所示,阻气膜10a依次具备基材层1、蒸镀层2、和阻气性被覆层3。基材层1具有第一表层11和芯层12,蒸镀层2形成于第一表层11侧。即,蒸镀层2形成在第一表层11上。

[0049] 图2是表示第一实施方式的变形例的阻气膜的示意剖视图。如图2所示,阻气膜10b依次具备基材层1、蒸镀层2和阻气性被覆层3。基材层1具有第一表层11、芯层12及第二表层13,蒸镀层2形成于第一表层11侧。即,蒸镀层2形成在第一表层11上。

[0050] [基材层]

[0051] 基材层是成为支撑体的膜(基膜),含有聚丙烯系树脂。作为聚丙烯系树脂,可以列举出均聚聚丙烯及丙烯共聚物。作为丙烯共聚物,例如可以列举出丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物等聚丙烯系共聚物。

[0052] 作为聚丙烯系树脂,可以使用回收利用的树脂,也可以使用将来自植物等生物质的原料聚合而得到的树脂。这些树脂可以单独使用,也可以将这些树脂和由通常的化石燃料聚合而成的树脂混合使用。

[0053] 基材层可以是拉伸膜,也可以是未拉伸膜,但从氧阻隔性的观点出发,可以是拉伸膜。在此,作为拉伸膜,可列举出单螺杆拉伸膜和双螺杆拉伸膜,但双螺杆拉伸膜也可以提高耐热性。

[0054] 基材层例如为聚烯烃膜。在本实施方式中,基材层可以含有聚丙烯膜,也可以由聚丙烯膜构成。构成基材层的聚丙烯膜可以是拉伸膜,也可以是未拉伸膜。但是,从耐冲击性、耐热性、耐水性、尺寸稳定性等观点出发,聚丙烯膜可以是拉伸聚丙烯膜。由此,能够在制袋时的热封工序中抑制基材层热熔融粘合。另外,在实施蒸煮处理、煮沸处理等加热处理的用途中,可以更优选使用阻气膜。作为拉伸方法没有特别限定,利用吹塑的拉伸、或单螺杆拉伸、双螺杆拉伸等只要能够提供尺寸稳定的膜,哪种方法都可以。

[0055] 基材层可以含有公知添加剂,例如抗氧化剂、稳定剂、硬脂酸钙、脂肪酸酰胺、芥酸酰胺等润滑剂、抗静电剂等有机添加剂;二氧化硅、沸石、硅酸盐、水滑石、硅粒子等粒子状润滑剂等无机添加剂。

[0056] 基材层的厚度(总厚度)没有特别限制,例如可以为3~200 μm ,也可以为6~50 μm 。

[0057] 从阻气膜的耐热性的观点出发,芯层中含有的聚丙烯系树脂可以是结晶性聚丙烯。从进一步提高耐热性的观点出发,芯层中含有的聚丙烯系树脂可以是丙烯的均聚物即

均聚聚丙烯。芯层中含有的聚丙烯系树脂也可以含有均聚聚丙烯和丙烯- α -烯烃无规共聚物的混合物。芯层中含有的聚丙烯系树脂可以含有80质量%以上的均聚聚丙烯,也可以含有100质量%。

[0058] 第一表层可以缓和加热杀菌处理引起的芯层的收缩应力与阻气性被覆层的收缩应力之差,防止阻气性被覆层产生裂纹。在芯层与第一表层之间,可以设置含有酸改性聚烯烃、乙烯-乙烯醇共聚物、聚酰胺等且具有粘接功能的其他层,但也可以不隔着其他层而使芯层与第一表层接触。

[0059] 为了提高基材层与蒸镀层的密合性,也可以对第一表层(基材层的蒸镀层侧表面)进行等离子体处理、电晕处理等表面处理。

[0060] 第二表层可以提高与邻接的层(外层膜或密封层)的层压强度。也可以在芯层与第二表层之间设置与上述同样的其他层。或者,也可以不隔着其他层而使芯层与第二表层接触。

[0061] 为了不设置第二表层而提高与邻接的层的层压强度,也可以对芯层表面进行等离子体处理、电晕处理等表面处理,或者设置易粘接涂层。

[0062] 从提高与芯层的密合性的观点出发,各表层中含有的聚丙烯系树脂可以含有丙烯共聚物(丙烯与其他单体的共聚物)。作为其他单体,例如可列举出乙烯、1-丁烯、1-己烯等 α -烯烃。丙烯共聚物具体可以是丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物等。从提高耐热性的观点出发,各表层可以含有丙烯- α -烯烃共聚物。

[0063] 从提高耐热性的观点出发,丙烯共聚物中的丙烯单体的含量以构成共聚物的全部单体为基准计可以设为90摩尔%以上,也可以为92摩尔%以上。从赋予柔软性的观点出发,丙烯共聚物中的丙烯单体的含量以构成共聚物的全部单体为基准计可以设为99.8摩尔%以下,也可以为99.5摩尔%以下。

[0064] 芯层及各表层的硬度及复合弹性模量表示用纳米压痕法测定的硬度及复合弹性模量。纳米压痕法是指对测量对象进行准静态挤压试验,取得试样的机械特性的测量方法。测定装置可以使用Bruker Japan株式会社制的Hysitron TI-Premier(商品名),压头可以使用Bruker Japan株式会社制的Berkovich型金刚石压头。

[0065] 利用纳米压痕法的测定是通过在位移控制模式下,以挤压速度30nm/秒挤压至深度30nm后,在最大深度保持1秒后,以30nm/秒的速度进行卸载而进行的。

[0066] 测定是如下进行:通过利用压头来扫描试样表面的测定装置的形状测定功能,取得试样截面的形状图像,根据形状图像在目标层上以1 μ m以上的间隔指定20个点。

[0067] 在计算硬度及复合弹性模量时,预先试验成为标准试样的熔融石英,校正压头及试样的接触深度与接触投影面积的关系。然后,用Oliver-Pharr法分析相对于卸载时的最大负荷为60~95%区域的卸载曲线,计算出硬度及复合弹性模量。

[0068] 利用纳米压痕法的测定是将基材层包埋入树脂中之后进行切削而获得截面,对该基材层的截面进行测定。包埋入树脂中时,为了防止包埋树脂与基材层的剥离,可以在基材层的表背面实施电晕处理作为表面处理。另外,测定中使用的试样也可以不是仅仅基材层的状态,也可以使用阻气膜或包装膜的状态。

[0069] 芯层的硬度为0.07GPa以上。硬度在该范围内的芯层耐热,并且可以抑制加热杀菌处理时的基材层的收缩。芯层的硬度可以为0.072GPa以上,也可以为0.075GPa以上。硬度的

上限没有特别限制,但由于材质使用聚丙烯系树脂,因此可以设定为0.2GPa以下。

[0070] 第一表层的硬度在0.02~0.15GPa的范围。通过使第一表层的硬度为0.02GPa以上,能够抑制第一表层变得过软,从而不易产生密合性下降、阻气性下降等。通过使第一表层的硬度为0.15GPa以下,可以抑制第一表层变得过硬。由此,加热杀菌处理时的芯层与阻气性被覆层的应力差得到缓和,阻气性不易下降。另外,芯层与第一表层的密合强度也不易下降。第一表层的硬度可以为0.025~0.10GPa,也可以为0.030~0.098GPa。

[0071] 第二表层的硬度可以设定为与第一表层11相同。由此,不仅能够提高与相邻的层的层压强度,还能够提高与芯层的密合强度。

[0072] 为了减小加热杀菌处理时的基材层的收缩,并且维持各层间的密合强度,将基材层中芯层的硬度设定为最大。即,设定为芯层的硬度大于第一表层的硬度,并且芯层的硬度大于第二表层的硬度。第一表层及第二表层的硬度可以相同也可以不同。

[0073] 芯层的复合弹性模量可以为2.0GPa以上。复合弹性模量在该范围内的芯层受热而变强,因此更容易抑制加热杀菌处理时的基材层的收缩。芯层的复合弹性模量可以为2.1GPa以上,也可以为2.13GPa以上。复合弹性模量的上限没有特别限制,但由于材质使用聚丙烯系树脂,因此为4.5GPa以下。

[0074] 第一表层的复合弹性模量可以在1.2~2.5GPa的范围。通过使第一表层的复合弹性模量为1.2GPa以上,能够抑制第一表层变得过软,更难以产生密合性下降、阻气性下降等。通过使第一表层的复合弹性模量为2.5GPa以下,可以抑制第一表层变得过硬。由此,加热杀菌处理时的芯层与阻气性被覆层的应力差变得更容易缓和,阻气性的更不易下降。另外,芯层与第一表层的密合强度也更不易降低。第一表层的复合弹性模量可以是1.22~2.48GPa,也可以是1.25~2.45GPa。

[0075] 第二表层的复合弹性模量可以设定为与第一表层相同。由此,不仅能够进一步提高与邻接的层的层压强度,而且能够进一步提高与芯层的密合强度。

[0076] 为了进一步减小加热杀菌处理时的基材层的收缩,并且容易维持各层间的密合强度,可以将基材层中芯层的复合弹性模量设定为最大。即,可以设定为芯层的复合弹性模量大于第一表层的复合弹性模量,并且芯层的复合弹性模量大于第二表层的复合弹性模量。第一表层及第二表层的复合弹性模量可以相同也可以不同。

[0077] 芯层及各表层的硬度及复合弹性模量的调整方法没有特别限定。含有聚丙烯系树脂的各层的硬度和复合弹性模量的调整例如可以通过调整构成各层的树脂的种类、使用多种树脂的情况下它们的混合比率、使用共聚物的情况下的单体比率、以及各层的制作方法等来进行。

[0078] 各表层的厚度可以为0.1 μ m以上。由此,能够在芯层上均匀地层叠表层,能够抑制表层的厚度的偏差。另外,认为由此能够充分缓和加热杀菌处理时蒸镀层上的应力,能够抑制气体阻隔性的劣化。从这种观点出发,各表层的厚度例如为0.3 μ m以上。

[0079] 各表层的厚度的上限没有特别限制,但从更充分地确保基材层整体的耐热性的观点出发,例如可以为2.0 μ m以下,也可以为1.8 μ m以下。

[0080] 第一表层的厚度相对于芯层的厚度之比(第一表层的厚度/芯层的厚度)可以是1/100~1/5,也可以是1/70~1/10。厚度之比在上述范围内时,可以更充分地确保基材层整体的耐热性,并且可以进一步提高阻气膜和包装膜中的各层间的密合性。

[0081] 第二表层的厚度相对于芯层的厚度之比(第二表层的厚度/芯层的厚度)可以是 $1/100 \sim 1/5$,也可以是 $1/70 \sim 1/10$ 。厚度之比在上述范围内时,可以更充分地确保基材层整体的耐热性,并且可以进一步提高阻气膜和包装膜中的各层间的密合性。

[0082] [蒸镀层]

[0083] 蒸镀层含有无机氧化物,例如从提高对水蒸气和氧的阻气性的观点出发,是设置在基材层上的层。蒸镀层可以具有透明性。作为无机氧化物,例如可列举出氧化铝、氧化硅、氧化锡、氧化镁或它们的混合物等。从加热杀菌处理时的耐热性的观点出发,作为无机氧化物,特别是可以使用氧化铝和氧化硅中的至少一种。

[0084] 蒸镀层的厚度可以为 $5 \sim 300\text{nm}$ 。如果蒸镀层的厚度为 5nm 以上,则容易使层厚均匀,更容易确保作为阻气膜的功能。另外,如果蒸镀层的厚度为 300nm 以下,则容易对蒸镀层赋予柔性,在层形成后即使施加弯折或拉伸等外部因素,蒸镀层也不易产生龟裂。从这样的观点出发,蒸镀层的厚度例如为 6nm 以上,可以为 150nm 以下,也可以为 100nm 以下。蒸镀层的厚度可以为 $5 \sim 80\text{nm}$,也可以为 $20 \sim 40\text{nm}$ 。

[0085] 蒸镀层2可以通过通常的真空蒸镀法形成。另外,还可使用作为其他薄膜形成方法的溅射法、离子镀法、等离子体气相沉积法(CVD)等。但是如果考虑到生产率,目前真空蒸镀法是优异的。

[0086] 作为真空蒸镀法的加热手段,可以使用电子束加热方式、电阻加热方式、感应加热方式中的任意一种方式。考虑到蒸发材料选择性的广度,可以使用电子束加热方式作为上述加热手段。

[0087] 为了提高蒸镀层与基材层的密合性以及蒸镀层的致密性,也可以使用等离子体辅助法或离子束辅助法形成蒸镀层。另外,为了提高蒸镀层的透明性,也可以使用蒸镀时吹入氧等各种气体的反应蒸镀。

[0088] [增粘涂层]

[0089] 在基材层与蒸镀层之间可以进一步设置增粘涂层。由此,能够进一步提高加热杀菌处理后的两层的密合性和阻气性等。

[0090] 作为用于设置增粘涂层的涂布剂,例如可列举出丙烯酸树脂、环氧树脂、丙烯酸聚氨酯系树脂、聚酯系聚氨酯树脂、聚醚系聚氨酯树脂等。从耐热性和层间密合强度的观点出发,丙烯酸聚氨酯树脂、聚酯系聚氨酯树脂也可以是涂布剂。

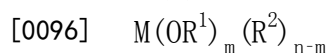
[0091] 增粘涂层的厚度可以为 $0.05 \sim 2\mu\text{m}$ 。如果增粘涂层的厚度为 $0.05\mu\text{m}$ 以上,则可以进一步提高基材层与蒸镀层的密合性。另外,如果增粘涂层的厚度为 $2\mu\text{m}$ 以下,则容易对增粘涂层赋予柔性,在层形成后即使施加弯折或拉伸等外部因素,也容易维持阻气性。从这样的观点出发,增粘涂层的厚度例如为 $0.08\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0092] [阻气性被覆层]

[0093] 设置阻气性被覆层的目的是保护蒸镀层,补充阻气性。阻气性被覆层可以由组合物的固化体形成,所述组合物含有:具有羟基的水溶性高分子和选自金属醇盐、硅烷偶联剂及它们的水解物中的至少一种。

[0094] 作为具有羟基的水溶性高分子,例如可以列举出聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素、海藻酸钠等。特别是在将聚乙烯醇(PVA)用作涂布剂的情况下,有阻气性变得更优异的倾向。

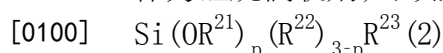
[0095] 作为金属醇盐,可以列举出下述通式所示的化合物。



[0097] 上述式中, R^1 是碳原子数为1~8的1价有机基团,可以为甲基、乙基等烷基(OR^1 为水解性基团)。 R^2 是碳原子数为1~8的1价有机基团,可以是甲基、乙基等烷基。 M 表示Si、Ti、Al、Zr等n价金属原子。 m 是1~n的整数。此外,在存在多个 R^1 和 R^2 的情况下, R^1 彼此或 R^2 彼此可以相同也可以不同。

[0098] 作为金属醇盐,具体可以列举出四乙氧基硅烷($Si(OC_2H_5)_4$)、三异丙氧基铝($Al(O-2'-C_3H_7)_3$)等。四乙氧基硅烷(TEOS)和三异丙氧基铝水解后,在水系溶剂中有比较稳定的倾向。

[0099] 作为硅烷偶联剂,可以列举出下述通式所示的化合物。



[0101] 上述式中, R^{21} 表示甲基、乙基等烷基, R^{22} 表示烷基、芳烷基、芳基、链烯基、被丙烯酰氧基取代的烷基、或被甲基丙烯酰氧基取代的烷基等1价有机基团, R^{23} 表示1价的有机官能团, p 表示1~3的整数。另外,在 R^{21} 或 R^{22} 存在多个的情况下, R^{21} 彼此或 R^{22} 彼此可以相同也可以不同。作为 R^{23} 表示的1价的有机官能团,可以列举出含有缩水甘油氧基、环氧基、巯基、羟基、氨基、被卤素原子取代的烷基、或异氰酸酯基的1价有机官能团。也可以使用将上述硅烷偶联剂作为二聚体、三聚体等多聚体的化合物。

[0102] 作为硅烷偶联剂,具体地可以列举出乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、1,3,5-三(3-甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯等硅烷偶联剂等。

[0103] 阻气性被覆层可以通过在上述蒸镀层上涂布阻气性被覆层形成用组合物,然后加热干燥来形成。阻气性被覆层形成用组合物可以如下制备:将水溶性高分子溶解于水性溶剂(水、水/醇混合溶剂等),在得到的物质中混合金属醇盐和硅烷偶联剂中的至少任一种、或者混合预先将它们水解而成的物质。在不损害阻气性的范围内,也可以根据需要向该组合物(混合溶液)中添加异氰酸酯化合物、或分散剂、稳定剂、粘度调节剂、着色剂等公知的添加剂。

[0104] 在使用PVA作为水溶性高分子的情况下,组合物中的PVA的量以组合物的总固体成分量为基准,以质量比计可以为20~70质量%,也可以为25~60质量%。PVA的量为20质量%以上时,可以保持层的柔软性,容易形成阻气性被覆层。另一方面,PVA的量为70质量%以下时,容易对阻气膜赋予更充分的阻气性。

[0105] 在使用TEOS作为金属醇盐的情况下,组合物中TEOS的量以组合物的总固体成分量为基准,以质量比计可以为30~80质量%,也可以为40~75质量%。TEOS的量为30质量%以上时,容易表现出高的阻气性。另一方面,TEOS的量为80质量%以下时,容易保持层的柔软性。TEOS的量是换算成 SiO_2 计算出的。

[0106] 在使用异氰酸酯硅烷作为硅烷偶联剂的情况下,以组合物的总固体成分量为基准,以质量比计可以为1~20质量%,也可以为5~15质量%。异氰酸酯硅烷的量为1质量%以上时,容易得到耐热水性,密合强度不易下降。另一方面,异氰酸酯硅烷的量为20

质量%以下时,组合物中的其他成分的量不会变得过低,结果容易得到高的阻气性。

[0107] 阻气性被覆层的厚度可以为 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 。如果阻气性被覆层的厚度为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,则容易表现出高的阻气性。另外,如果阻气性被覆层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以下,则从可以抑制涂布时层的裂纹产生导致的阻气性下降的观点出发,阻气性被覆层的厚度例如为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0108] <包装膜>

[0109] 图3是表示第一实施方式的包装膜的示意剖视图。图3所示的包装膜20具有在阻气膜10a的阻气性被覆层3上隔着粘接层24层叠有密封层23的结构。

[0110] 图4是表示第一实施方式的变形例的包装膜的示意剖视图。图4所示的包装膜30中,在阻气膜10b的第二表层13上隔着粘接层24层叠有密封层23,另外,在阻气膜10b的阻气性被覆层3上隔着第二粘接层25层叠有外层膜(最外层)22。在图4所示包装膜30中,阻气膜10b的方向也可以相反。即,可以在阻气膜10b的第二表层13上隔着第二粘接层25层叠有外层膜(第二基材层)22,另外,可以在阻气膜10b的阻气性被覆层3上隔着粘接层24层叠有密封层23。

[0111] (外层膜)

[0112] 外层膜是以提高包装袋的刚性为目的而设置的层。因此,可以将外层膜称为第二基材层。为了将包装膜作为单材质包装材料,外层膜含有聚烯烃系树脂。作为聚烯烃系树脂,可以列举出聚乙烯和聚丙烯等,但从耐蒸煮处理性的观点出发,可以使用聚丙烯。这里,聚丙烯可以是均聚聚丙烯,也可以是丙烯共聚物,但从耐热性的观点出发,可以使用均聚聚丙烯。

[0113] 外层膜可以是拉伸膜,也可以是未拉伸膜,但从氧阻隔性的观点出发,可以是拉伸膜。

[0114] 外层膜的厚度没有特别限制,例如可以设定为 $15 \sim 200\mu\text{m}$ 。

[0115] (密封层)

[0116] 密封层含有聚烯烃系树脂。具体而言,作为聚烯烃系树脂,可以使用低密度聚乙烯树脂(LDPE)、中密度聚乙烯树脂(MDPE)、直链状低密度聚乙烯树脂(LLDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯- α 烯烃共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物等乙烯系树脂、均聚聚丙烯树脂(PP)、丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物等聚丙烯系树脂、或它们的混合物等。密封层的材质可以根据使用用途和煮沸处理、蒸煮处理等的温度条件从上述热塑性树脂中适当选择。

[0117] 密封层与基材层同样可以是聚烯烃膜。密封层例如是具有单层结构且以聚丙烯为主要材料的树脂层,但不限于此。密封层可以含有聚丙烯膜,也可以由聚丙烯膜构成。

[0118] 构成密封层的热塑性树脂可以被拉伸,也可以未被拉伸。从降低熔点、容易热封的观点出发,可以未被拉伸。从提高热封的密封性的观点出发,构成密封层的聚丙烯膜可以是未拉伸聚丙烯膜。

[0119] 密封层的厚度没有特别限制,例如可以为 $15 \sim 200\mu\text{m}$ 。

[0120] (粘接层)

[0121] 粘接层是将各膜彼此粘接在一起的层。作为构成粘接层的粘接剂,例如可以列举出使二官能以上的异氰酸酯化合物与聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯酸多元醇、碳酸酯多元

醇等主剂作用而成的聚氨酯树脂等。各种多元醇可以单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。从加热杀菌处理时的耐热性(耐蒸煮处理性)的观点出发,也可以使用双组分固化型的氨基甲酸酯系粘接剂。

[0122] 为了促进粘接,可以在上述聚氨酯树脂中配合碳化二亚胺化合物、噁唑啉化合物、环氧化合物、磷化合物、硅烷偶联剂等。从环保的观点出发,作为粘接剂,也可以使用高分子成分来自生物质的粘接剂或具有生物降解性的粘接剂。另外,粘接剂也可以是具有阻隔性的粘接剂。

[0123] 从得到所希望的粘接强度、追随性及加工性等观点出发,粘接剂的涂布量例如可以为 $0.5 \sim 10 \text{g/m}^2$ 。

[0124] 粘接层的厚度例如为 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 。粘接层的厚度为 $0.5 \mu\text{m}$ 以上的情况下,可以良好地抑制阻气性被覆层与密封层的剥离。粘接层的厚度为 $10 \mu\text{m}$ 以下的情况下,可以容易使包装膜成为单材质(详细情况在后面叙述)。粘接层厚度可以为 $1 \mu\text{m}$ 以上,也可以为 $2 \mu\text{m}$ 以上,可以为 $8 \mu\text{m}$ 以下,也可以为 $6 \mu\text{m}$ 以下,也可以为 $5 \mu\text{m}$ 以下。

[0125] (第二粘接层)

[0126] 第二粘接层是粘接阻气膜和外层膜的层状部件。第二粘接层中含有的粘接剂的材料与粘接层中含有的粘接剂的材料相同。因此,省略第二粘接层中含有的材料等的说明。第二粘接层的厚度与粘接层的厚度相同,例如为 $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0127] (聚烯烃的含量)

[0128] 包装膜中的聚烯烃(在本实施方式中为聚丙烯)的总质量的比例为90质量%以上。由此,包装膜可以说是由单一原材料构成的(单材质的)包装材料,再利用性优异。从进一步提高再利用性的观点出发,包装膜中的聚烯烃含量以包装膜的总量为基准可以为92.5质量%以上,也可以为95质量%以上。

[0129] (基材层的热收缩率)

[0130] 将基材层在 120°C 下暴露15分钟后(以下,简称为“加热后”),由下述式(1)求出的基材层的MD方向的热收缩率为1%以上。例如,将基材层或含有基材层的阻气膜在 120°C 下用烘箱加热15分钟后,用下述式(1)求出的基材层的MD方向的热收缩率为1%以上。从制袋时的变形减少、阻气膜与密封层的剥离抑制等观点出发,MD方向上的上述热收缩率例如为12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下或7%以下。另外,例如,双螺杆拉伸聚丙烯膜的上述热收缩率为1%以上,而PET薄膜的上述热收缩率小于1%。

[0131] MD方向的热收缩率(%) = (加热前的MD方向长度 - 加热后的MD方向长度) / 加热前的MD方向长度 $\times 100$ (1)

[0132] 上述加热后,由下述式(2)求出的基材层的TD方向的热收缩率没有特别限定,例如为1%以上。从制袋时的变形减少、阻气膜与密封层的剥离抑制等观点出发,TD方向上的上述热收缩率例如为12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下或7%以下。

[0133] TD方向的热收缩率(%) = (加热前的TD方向长度 - 加热后的TD方向长度) / 加热前的TD方向长度 $\times 100$ (2)

[0134] (粘接层的硬度)

[0135] 基于上述基材层的热收缩率,在本实施方式中,对包装膜实施蒸煮处理后,粘接层的硬度为 0.1MPa 以上且小于 0.9MPa 。在这种情况下,粘接层能够很好地追随伴随蒸煮处理、

煮沸处理等加热处理的基材层的伸缩。因此,即使对包含具有上述热收缩率的基材层的包装膜实施上述加热处理,阻气膜与密封层之间也不易发生剥离。此外,抑制在上述加热处理后的冷却时等的粘接层的裂纹产生、以及伴随该裂纹发生的阻气膜(蒸镀层和阻气性被覆层中的至少一个)的损伤的发生。实施蒸煮处理前的粘接层的硬度没有特别限定,但例如为1.0MPa以上。

[0136] 粘接层的硬度可以通过粘接剂的材料、固化剂的量、老化时间等来控制。粘接剂的分子链间的距离越窄,粘接层越趋于变硬。粘接剂越蓬松,粘接层越趋于柔软。脂肪族粘接层的硬度与脂环族或芳香族的粘接层相比,有变硬的倾向。脂环族的粘接层的硬度与芳香族的粘接层相比,有变硬的倾向。粘接层中含有的固化剂的量越多,粘接层越趋于变硬。老化时间越长,粘接层越趋于变硬。

[0137] 包装膜中的粘接层的硬度可以通过测定从密封层露出的部分(露出部分)的硬度来得到。为露出粘接层而进行的密封层的除去例如可利用斜切削装置来实施。在本实施方式中,粘接层的硬度可以用纳米压痕法来测定获得。粘接层等试样的硬度例如通过以下方法计算。首先,预先试验作为标准试样的熔融石英,校正压头与试样的接触深度和接触投影面积的关系。之后,通过用Oliver-Pharr法分析相对于卸载时的最大负荷为20~95%区域的卸载曲线,计算出试样的硬度。

[0138] (外层膜的硬度)

[0139] 将外层膜在120℃下暴露15分钟后,由上述式(1)求出的外层膜的MD方向的热收缩率为1%以上。例如,将外层膜、或外层膜与阻气膜10b的层叠体在120℃下用烘箱加热15分钟后,用下述式(1)求出的外层膜的MD方向的热收缩率为1%以上。MD方向的下述热收缩率例如为12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下或7%以下。

[0140] 上述加热后,由上述式(2)求出的外层膜的TD方向的热收缩率没有特别限定,例如为1%~12%。

[0141] (第二粘接层的硬度)

[0142] 在本变形例中,对包装膜实施了蒸煮处理后,第二粘接层的硬度为0.1MPa以上且小于0.9MPa。在这种情况下,第二粘接层能够良好地追随伴随蒸煮处理、煮沸处理等加热处理产生的外层膜的伸缩。因此,即使对含有具有上述热收缩率的第二粘接层的包装膜实施上述加热处理,阻气膜与外层膜之间也不易发生剥离。而且,能够抑制上述加热处理后的冷却时等的第二粘接层的裂纹发生、以及伴随该裂纹发生的阻气膜(蒸镀层和阻气性被覆层中的至少一个)的损伤发生。实施蒸煮处理前的第二粘接层的硬度没有特别限定,例如为1.0MPa以上。

[0143] 第二粘接层的硬度可以通过粘接剂的材料、固化剂的量、老化时间等来控制。粘接剂的分子链间的距离越窄,第二粘接层越趋于变硬。粘接剂越蓬松,第二粘接层越趋于柔软。脂肪族第二粘接层的硬度与脂环族或芳香族第二粘接层相比,有变硬的倾向。脂环族第二粘接层的硬度与芳香族第二粘接层相比,有变硬的倾向。第二粘接层中所含的固化剂的量越多,第二粘接层越趋于变硬。老化时间越长,第二粘接层越趋于变硬。

[0144] <包装袋>

[0145] 包装袋是将上述包装膜进行制袋而得到的。包装袋中可以收纳食品、医药品等内容物。

[0146] 包装袋可以是将一片包装膜按照使密封层相对的方式对折后,通过将三个方向热封而形成袋状的包装袋,也可以是将两片包装材料按照使密封层相对的方式重叠后,通过将四个方向热封而形成袋状的包装袋。另外,包装袋也可以是自立袋等具有弯曲部(弯折部)的形状。本实施方式的包装袋即使是具有弯曲部的形状也能够维持高的阻气性。

[0147] [第二实施方式]

[0148] <层叠体>

[0149] 图5(a)是一个实施方式的层叠体的示意俯视图,图5(b)是表示一个实施方式的层叠体的示意剖视图。图5(a)、(b)所示的层叠体35是具有阻气性的片状部件(阻气层叠体),例如是用于包装袋等的制造的片状包装材料。层叠体35例如可以适合用于实施蒸煮处理、煮沸处理等加热处理的用途。层叠体35也可以相当于第一实施方式的包装膜。

[0150] 蒸煮(retort)处理一般是为了保存食品、医药品等对霉菌、酵母、细菌等微生物进行加压杀菌的方法。通常,在 $105 \sim 140^{\circ}\text{C}$ 、 $0.15 \sim 0.30\text{MPa}$ 下,对包装了食品等的包装袋进行加压杀菌处理 $10 \sim 120$ 分钟。蒸煮装置有利用加热蒸汽的蒸汽式和利用加压加热水的热水式,根据为内容物的食品等的杀菌条件适当区分使用。煮沸处理是为了保存食品、医药品等而进行湿热杀菌的方法。虽然也取决于内容物,但通常在 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、大气压下,对包装了食品等的包装袋进行湿热杀菌处理 $10 \sim 120$ 分钟。煮沸处理通常使用热水槽在 100°C 以下进行处理。作为方法,有在一定温度的热水槽中浸渍并处理一定时间后取出的间歇式、和在热水槽中以隧道式通过而进行处理的连续式。

[0151] 层叠体35具备阻隔层40、密封层50和粘接层60。阻隔层40和密封层50相互层叠,并且由粘接层60粘接。在层叠体35中,阻隔层40、粘接层60和密封层50依次层叠。以下,如图5(a)所示,将方向MD设为层叠体35的流动方向(长边方向),将方向TD设为层叠体35的宽度方向(短边方向)。另外,将与方向MD、TD这两者正交的方向设为层叠体35中含有的部件的层叠方向。

[0152] [阻隔层40]

[0153] 阻隔层40是作为层叠体35中的支撑体发挥作用的部件,且对水蒸气、氧等气体显示出阻气性。阻隔层40也可以相当于上述第一实施方式的阻气膜。如图5所示,阻隔层40具有基材41、密合层42、蒸镀层43和阻隔涂层44。在阻隔层40中,基材41、密合层42、蒸镀层43和阻隔涂层44依次层叠。因此,密合层42和蒸镀层43在层叠方向上位于基材41和阻隔涂层44之间,且密合层42位于基材41和蒸镀层43之间。在本实施方式中,阻隔层40中阻隔涂层44在层叠方向上最接近粘接层60。因此,阻隔层40中基材41在层叠方向上最远离粘接层60。

[0154] [基材41]

[0155] 基材41是作为层叠体35的最外层起作用的塑料部件(基材层)。基材41的厚度没有特别限定。根据用途,可以将该厚度设定为 $6 \sim 200\mu\text{m}$,但从用于降低环境负荷的材料削减的观点以及得到优异的耐热性、耐冲击性和优异的阻气性的观点出发,可以为 $9 \sim 50\mu\text{m}$,也可以为 $12 \sim 38\mu\text{m}$,也可以为 $18 \sim 30\mu\text{m}$ 。

[0156] 从层叠体35的回收再利用适应性等观点出发,基材41例如为聚烯烃膜。在本实施方式中,基材41可以含有聚丙烯膜,也可以由聚丙烯膜构成。聚丙烯膜也可以是使用不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和羧酸的酯等将聚丙烯进行接枝改性而得到的酸改性聚丙烯膜等。另外,作为聚丙烯,可以使用均聚聚丙烯树脂(PP)、丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-乙

烯嵌段共聚物、丙烯- α 烯烃共聚物等聚丙烯系树脂等。

[0157] 在构成基材41的聚丙烯膜中,可以添加阻燃剂、增滑剂、抗粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、增稠剂、抗静电剂等各种添加材料。

[0158] 构成基材41的聚丙烯膜可以是拉伸膜,也可以是未拉伸膜。但是,从耐冲击性、耐热性、耐水性、尺寸稳定性等观点出发,聚丙烯膜可以是拉伸聚丙烯膜。由此,能够在制袋时的热封工序中抑制基材41热熔融粘合。另外,在实施蒸煮处理、煮沸处理等加热处理的用途中,可以更优选使用层叠体35。作为拉伸方法没有特别限定,利用吹塑的拉伸、或单螺杆拉伸、双螺杆拉伸等只要能够提供尺寸稳定的膜,哪种方法都可以。

[0159] 在基材41上,在其层叠面上,可以在不损害阻隔性能的范围内实施电晕处理、等离子体处理、火焰处理等各种预处理,或者可以设置易粘接层等涂层。

[0160] [密合层]

[0161] 密合层42作为能够发挥基材41上的蒸镀层43的密合性能提高的层(增粘涂层)发挥作用,设置在基材41的正上方。因此,密合层42位于基材41和蒸镀层43之间。通过设置密合层42,可以提高阻隔层40上设置蒸镀层43的表面的平滑性。另外,通过提高平滑性,将蒸镀层43无缺陷且均匀地成膜变得容易,容易表现出高的阻隔性。密合层42例如可以使用增粘涂剂来形成。

[0162] 作为增粘涂剂,例如可列举出聚酯系聚氨酯树脂、聚醚系聚氨酯树脂等。从耐热性和层间粘接强度的观点出发,作为增粘涂剂,可以使用聚酯系聚氨酯树脂。

[0163] 密合层42的厚度没有特别限定,可以为 $0.01 \sim 5\mu\text{m}$ 的范围,也可以为 $0.03 \sim 3\mu\text{m}$ 的范围,还可以为 $0.05 \sim 2\mu\text{m}$ 的范围。如果密合层42的厚度为上述下限值以上,则有得到更充分的层间粘接强度的倾向,另一方面,如果为上述上限值以下,则有容易表现出期望的阻气性的倾向。

[0164] 作为将密合层42涂布在基材41上的方法,可以没有特别限制地使用公知的涂布方法,可以列举出浸渍法(浸入法);使用喷雾器、涂布机、印刷机、刷毛等的方法。另外,作为在上述方法中使用的涂布机和印刷机的种类以及它们的涂布方式,可以列举出直接凹版方式、反向凹版方式、接触反向凹版方式、胶版凹版方式等凹版涂布机、反向辊涂机、微凹版涂布机、腔式刮刀并用涂布机、气刀涂布机、浸涂机、棒涂机、逗号涂布机、模涂机等。

[0165] 作为密合层42的涂布量,涂布增粘涂剂并干燥后的每 1m^2 的质量可以为 $0.01 \sim 5\text{g}/\text{m}^2$,也可以为 $0.03 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 。涂布增粘涂剂并干燥后的每 1m^2 的质量为上述下限以上时,有成膜变得充分的倾向,另一方面,为上述上限以下时,有容易充分干燥、溶剂不易残留的倾向。

[0166] 作为干燥密合层42的方法,没有特别限定,可以列举出自然干燥的方法、在设定为规定温度的烘箱中干燥的方法、使用带有上述涂布机的干燥机、例如拱式干燥机、悬浮式干燥机、滚筒式干燥机、红外线干燥机等的方法。进而,作为干燥的条件,可以根据干燥的方法适当选择,例如在烘箱中干燥的方法中,可以在温度 $60 \sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥1秒 \sim 2分钟左右。

[0167] 作为密合层42,可以使用聚乙烯醇系树脂代替上述聚氨酯树脂。作为聚乙烯醇系树脂,只要是具有乙烯基酯单元被皂化而成的乙烯醇单元即可,例如可以列举出聚乙烯醇(PVA)、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)。

[0168] 作为PVA,例如可列举出将醋酸乙烯酯、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、叔碳酸乙烯酯等乙烯基酯单独聚

合,然后皂化而得到的树脂。PVA可以是共聚改性或后改性的改性PVA。改性PVA例如是通过将乙烯酯和可与乙烯酯共聚的不饱和单体共聚后皂化而得到的。作为可与乙烯酯共聚的不饱和单体,例如可列举出乙烯、丙烯、异丁烯、 α -辛烯、 α -十二烯、 α -十八烯等烯烃;3-丁烯-1-醇、4-戊烯-1-醇、5-己烯-1-醇等含羟基的 α -烯烃;丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酸酐、衣康酸和十一烯酸等不饱和酸;丙烯腈、甲基丙烯腈等腈;二丙酮丙烯酰胺、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;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;偏氯乙烯、1,4-二乙酰氧基-2-丁烯、碳酸亚乙烯酯等。

[0169] PVA的聚合度例如为300~3000。聚合度小于300时,阻隔性容易下降,另外,超过3000时,粘度过高,涂布适应性容易下降。PVA的皂化度可以为90摩尔%以上,也可以为95摩尔%以上,也可以为99摩尔%以上。此外,PVA的皂化度可以为100摩尔%以下,也可以为99.9摩尔%以下。PVA的聚合度和皂化度可以按照JIS K 6726(1994)中记载的方法测定。

[0170] EVOH一般是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、叔碳酸乙烯酯等酸的乙烯酯的共聚物皂化而得到。

[0171] EVOH的聚合度例如为300~3000。聚合度小于300时,阻隔性容易下降,另外,超过3000时,粘度过高,涂布适应性容易下降。EVOH的乙烯基酯成分的皂化度可以为90摩尔%以上,也可以为95摩尔%以上,也可以为99摩尔%以上。另外,EVOH的皂化度可以为100摩尔%以下,也可以为99.9摩尔%以下。EVOH的皂化度是通过进行核磁共振($^1\text{H-NMR}$)测定,由乙烯基酯结构中所含的氢原子的峰面积和乙烯醇结构中所含的氢原子的峰面积来求出。

[0172] EVOH的乙烯单元含量例如为10摩尔%以上,可以为15摩尔%以上,也可以为20摩尔%以上,还可以为25摩尔%以上。另外,EVOH的乙烯单元含量可以为65摩尔%以下,也可以为55摩尔%以下,还可以为50摩尔%以下。如果乙烯单元含量为10摩尔%以上,则可以良好地保持高湿度下的阻气性或尺寸稳定性。另一方面,如果乙烯单元含量为65摩尔%以下,则可以提高阻气性。EVOH的乙烯单元含量可以通过NMR法求出。

[0173] 在使用聚乙烯醇系树脂作为密合层42的情况下,作为密合层42的形成方法,可以列举出使用聚乙烯醇系树脂溶液的涂布、多层挤出等。

[0174] [蒸镀层43]

[0175] 蒸镀层43是对水蒸气、氧显示阻气性的层(阻气层),含有金属和无机氧化物中的至少一种。蒸镀层43设置在密合层42的正上方。蒸镀层43可以是单层结构,也可以是层叠结构。因此,蒸镀层43含有金属蒸镀层和无机氧化物层中的至少一种。在蒸镀层43具备金属蒸镀层的情况下,作为金属蒸镀层中所含的金属,例如可列举出铝、不锈钢等。在蒸镀层43具备无机氧化物层的情况下,作为无机氧化物层中所含的无机氧化物,例如可列举出氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化锡等。从透明性和阻隔性的观点出发,作为无机氧化物,可以从氧化铝、氧化硅及氧化镁构成的组中选择。另外,从加工时拉伸延伸性优异的观点出发,也可以将无机氧化物层设为使用了氧化硅的层。通过使用无机氧化物层,可以在不影响层叠体35的回收利用性的范围内以极薄的层得到高的阻隔性。

[0176] 在蒸镀层43为使用了氧化硅的无机氧化物层的情况下,该无机氧化物层的O/Si比

优选为1.7以上。如果O/Si比为1.7以上,则金属Si的含有比例被抑制,容易得到良好的透明性。另外,O/Si比也可以为2.0以下。如果O/Si比为2.0以下,则SiO₂的结晶性变高,可以防止无机氧化物层变得过硬,可以得到良好的耐拉伸性。由此,能够抑制在层叠阻隔涂层44时在无机氧化物层上产生裂纹。另外,在成型为包装袋后,基材41有时也会因煮沸或蒸煮处理时的热而收缩,但O/Si比为2.0以下时,无机氧化物层容易追随上述收缩,能够抑制阻隔性的降低。从更充分地得到上述效果的观点出发,无机氧化物层的O/Si比可以为1.75~1.9,也可以为1.8~1.85。

[0177] 在蒸镀层43为使用了氧化硅的无机氧化物层的情况下,该无机氧化物层的O/Si比可以通过X射线光子电子分光法(XPS)求出。例如,测定装置可以使用X射线光子电子分光分析装置(日本电子株式会社制,商品名:JPS-90MXV),X射线源使用非单色化MgK α (1253.6eV),以100W(10kV-10mA)的X射线输出进行测定。为了求出O/Si比的定量分析中,可分别使用O1s为2.28、Si2p为0.9的相对灵敏度因子。

[0178] 蒸镀层43的厚度例如为5nm~80nm。蒸镀层43的厚度为5nm以上时,能够得到充分的水蒸气阻隔性。另外,当蒸镀层43的厚度为80nm以下时,能够抑制因薄膜的内部应力引起的变形而产生裂纹,从而能够抑制水蒸气阻隔性的下降。另外,当蒸镀层43的厚度超过80nm时,由于材料使用量的增加以及膜形成时间的变长等原因,成本容易增加,因此从经济的观点来看也不优选。从与上述相同的观点出发,蒸镀层43的厚度也可以为20nm~40nm。

[0179] 蒸镀层43例如可以通过真空成膜来形成。在真空成膜中,可以使用物理气相生长法或化学气相生长法。作为物理气相生长法,可以列举出真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等,但不限于它们。作为化学气相生长法,可以列举出热CVD法、等离子体CVD法、光CVD法等,但不限于它们。

[0180] 在上述真空成膜中,也可以使用电阻加热式真空蒸镀法、EB(Electron Beam,电子束)加热式真空蒸镀法、感应加热式真空蒸镀法、溅射法、反应性溅射法、双磁控溅射法、等离子体化学气相生长法(PECVD法)等。但是,考虑到生产率,目前真空蒸镀法有可能是最好的。作为真空蒸镀法的加热手段,可以使用电子束加热方式、电阻加热方式、感应加热方式中的任意一种方式。

[0181] [阻隔涂层44]

[0182] 阻隔涂层44是具有阻气性的被覆层(阻气性被覆层),设置在基材41上。阻隔涂层44例如是使用含有选自含羟基高分子化合物、金属醇盐、硅烷偶联剂以及它们的水解物中的至少1种的阻气性被覆层形成用组合物(以下也称为涂布剂)形成的层。

[0183] 从更充分地维持蒸煮处理等热水处理后的阻气性的观点出发,涂布剂可以至少含有硅烷偶联剂或其水解物,也可以含有选自含羟基高分子化合物、金属醇盐和它们的水解物中的至少1种、和硅烷偶联剂或其水解物,还可以含有含羟基高分子化合物或其水解物、金属醇盐或其水解物、和硅烷偶联剂或其水解物。涂布剂例如可以如下制备:在用水系(水或水/醇混合)溶剂溶解了作为水溶性高分子的含羟基高分子化合物的溶液中,将金属醇盐和硅烷偶联剂直接或进行了预水解等处理后进行混合。

[0184] 对用于形成阻隔涂层44的涂布剂中所含的各成分进行详细说明。作为涂布剂中使用的含羟基高分子化合物,可列举出聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素、海藻酸钠等。其中,在将聚乙烯醇(PVA)用于阻隔涂层44的涂布剂的情况下,存在阻

气性特别优异的倾向。

[0185] 从获得优异的阻气性的观点出发,阻隔涂层44也可以由含有选自上述实施方式所示的上述通式(I)表示的金属醇盐及其水解物中的至少1种的组合物形成。

[0186] 作为金属醇盐,具体可以列举出四乙氧基硅烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、三异丙氧基铝($\text{Al}(\text{O}-2'-\text{C}_3\text{H}_7)_3$)等。四乙氧基硅烷和三异丙氧基铝水解后,在水性溶剂中趋于比较稳定。

[0187] 作为硅烷偶联剂,可以举出上述实施方式所示的上述通式(II)表示的化合物。

[0188] 作为硅烷偶联剂,具体地可以列举出乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷等硅烷偶联剂等。

[0189] 另外,硅烷偶联剂也可以是上述通式(II)表示的化合物聚合而成的多聚体。作为多聚体可以是三聚体,也可以是1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯。这是3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷的缩聚物。已知在该1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯中,异氰部没有化学反应性,但反应性是由脲酸酯部的极性来确保的。一般来说,是与3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷同样被添加到粘接剂等中,作为粘接性提高剂而已知。因此,通过在含羟基高分子化合物中添加1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯,利用氢键能够提高阻气性被覆层的耐水性。3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷的反应性高,液体稳定性低,与之对照,1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯尽管由于脲酸酯部的极性而不是水溶性的,但容易分散在水系溶液中,能够稳定地保持液体粘度。另外,耐水性能是3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷与1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯相同。

[0190] 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯也有通过3-异氰酸酯丙基烷氧基硅烷的热聚合来制造的,也有时含有原料3-异氰酸酯丙基烷氧基硅烷,但没有特别的问题。可以是1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯,也可以是1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。由于该甲氧基水解速度快,而且含有丙基者可以比较廉价地得到,所以1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯在实用上是有利的。

[0191] 另外,在不损害阻气性的范围内,还可以根据需要在涂布剂中添加异氰酸酯化合物或分散剂、稳定剂、粘度调节剂、着色剂等公知的添加剂。

[0192] 阻隔涂层44的厚度可以为50~1000nm,也可以为100~500nm。阻隔涂层44的厚度为50nm以上时,有能够得到更充分的阻气性的倾向,阻隔涂层44的厚度为1000nm以下时,有能够保持充分的柔软性的倾向。

[0193] 用于形成阻隔涂层44的涂布液例如可通过浸渍法、辊涂法、凹版涂布法、反向凹版涂布法、气刀涂布法、逗号涂布法、模涂法、丝网印刷法、喷涂法、凹版胶印法等进行涂布。涂布该涂布液而形成的涂膜例如可以通过热风干燥法、热辊干燥法、高频照射法、红外线照射法、UV照射法或它们的组合进行干燥。

[0194] 干燥上述涂膜时的温度例如可以设定为温度50~150℃,也可以设定为温度70~100℃。通过使干燥时的温度在上述范围内,能够进一步抑制在蒸镀层43和阻隔涂层44中产生裂纹,能够表现出优异的阻隔性。

[0195] 阻隔涂层44可以使用含有聚乙烯醇系树脂及硅烷化合物的涂布剂来形成。根据需要可以在涂布剂中添加酸催化剂、碱催化剂、光聚合引发剂等。

[0196] 聚乙烯醇系树脂如上所述。另外,作为硅烷化合物,可以列举出硅烷偶联剂、聚硅

氮烷、硅氧烷等,具体而言,可以列举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、六甲基二硅氮烷等。

[0197] [印刷层]

[0198] 层叠体35也可以具备印刷层。印刷层例如可以设置在基材41的至少一个表面上。为了显示内容物的相关信息、识别内容物、提高隐蔽性或者改善包装袋的设计性,印刷层设置在从层叠体35的外侧可见的位置。印刷方法和印刷油墨没有特别限制,考虑对薄膜的印刷适应性、色调等设计性、密合性、作为食品容器的安全性等从已知的印刷方法和印刷油墨中适当选择。作为印刷方法,例如可采用凹版印刷法、胶版印刷法、凹版胶版印刷法、柔性印刷法、喷墨印刷法等。其中,从生产率和图案的高精度的观点出发,凹版印刷法使用的可能性高。

[0199] 为了提高印刷层的密合性,也可以在设置印刷层的表面实施电晕处理、等离子体处理、火焰处理等各种预处理,或者设置易粘接层等涂层。

[0200] [密封层50]

[0201] 密封层50为层叠体35中通过热封而赋予密封性的层。从层叠体35的回收再利用适合性等观点出发,密封层50与基材41同样为聚烯烃膜。在本实施方式中,密封层50具有单层结构,并且是以聚丙烯为主要材料的树脂层,但是不限于此。密封层50可以含有聚丙烯膜,也可以由聚丙烯膜构成。

[0202] 聚丙烯膜可以是使用不饱和羧酸、不饱和羧酸的酸酐、不饱和羧酸的酯等将聚丙烯进行接枝改性而得到的酸改性聚丙烯膜等。另外,作为聚丙烯,可以列举均聚聚丙烯树脂(PP)、丙烯-乙烯无规共聚物、丙烯-乙烯嵌段共聚物、丙烯- α -烯烃共聚物等聚丙烯系树脂等。

[0203] 从提高热封的密封性的观点出发,构成密封层50的聚丙烯膜也可以是未拉伸聚丙烯膜。

[0204] 在构成密封层50的聚丙烯膜中,可以添加阻燃剂、增滑剂、抗粘连剂、抗氧化剂、光稳定剂、粘着赋予剂、抗静电剂等各种添加材料。

[0205] 密封层50的厚度由内容物的质量、包装袋的形状等决定,但也可以是大致30~150 μm 的厚度,也可以是50~80 μm 的厚度。

[0206] 作为密封层50的形成方法,可以使用下述的任意公知的方法来形成:使用单组分固化型或双组分固化型聚氨酯系粘接剂等粘接剂来贴合上述的聚丙烯构成的薄膜状的密封层的干式层压法;使用无溶剂粘接剂来贴合薄膜状的密封层的无溶剂干式层压法;将上述聚丙烯加热熔融,挤出成帘状,并贴合在一起的挤出层压法等。

[0207] 在上述形成方法中,对蒸煮处理、特别是120℃以上的高温热水处理的耐性高的是干式层压法。另一方面,如果用于在85℃以下的温度处理包装袋的用途,则层压方式没有特别限制。

[0208] [粘接层60]

[0209] 粘接层60是粘接阻隔层40和密封层50的层状部件。作为粘接层60所含的粘接剂的材料,例如可以使用聚酯-异氰酸酯系树脂、聚氨酯树脂、聚醚系树脂等。将包装袋用于蒸煮用途时,可以使用具有耐蒸煮性的双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂。另外,从环境考虑的观点出发,粘接剂也可以不含有3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS)。粘接层60可以

不含氯。在这种情况下,能够抑制形成粘接层60的粘接剂、回收再利用后的再生树脂等的着色、及加热处理引起的臭味的产生。从环境考虑的观点出发,粘接层60可以由生物质材料形成,也可以不含溶剂。

[0210] 粘接层60的厚度为 $0.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。在粘接层60的厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的情况下,可以良好地抑制阻隔层40与密封层50的剥离。在粘接层60的厚度为 $10\mu\text{m}$ 以下的情况下,可以容易使层叠体35成为单材质(详细情况后述)。粘接层60的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $2\mu\text{m}$ 以上,可以为 $8\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $6\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[0211] [聚烯烃的含量]

[0212] 层叠体35中的聚烯烃(在本实施方式中为聚丙烯)的总质量的比例为90质量%以上。由此,层叠体35可以说是由单一原材料构成的(单材质的)包装材料,回收再利用性优异。从进一步提高回收再利用性的观点出发,层叠体35中的聚烯烃的含量以层叠体35的总量为基准计可以为92.5质量%以上,也可以为95质量%以上。

[0213] [基材41的热收缩率]

[0214] 将基材41在 120°C 下暴露15分钟后(以下,简称为“加热后”),上述第一实施方式中记载的上述式(1)求出的基材41的MD方向的热收缩率为1%以上。例如,将基材41或含有基材41的阻隔层40在 120°C 下用烘箱加热15分钟后,用下述式(1)求出的基材41的MD方向的热收缩率为1%以上。从制袋时的变形减少、阻隔层40与密封层50的剥离抑制等观点出发,MD方向的上述热收缩率例如为12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下或7%以下。另外,例如,双螺杆拉伸聚丙烯膜的上述热收缩率为1%,而PET膜的上述热收缩率小于1%。

[0215] 上述加热后,由上述第一实施方式中记载的上述式(2)求出的基材41的TD方向的热收缩率没有特别限定,例如为1%以上。从制袋时的变形减少、阻隔层40与密封层50的剥离抑制等观点出发,TD方向的上述热收缩率例如为12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下或7%以下。

[0216] [粘接层60的硬度]

[0217] 基于上述的基材41的热收缩率,在本实施方式中,对层叠体35实施了蒸煮处理后,粘接层60的硬度为 0.1MPa 以上且小于 0.9MPa 。在这种情况下,粘接层60能够良好地追伴随随蒸煮处理、煮沸处理等加热处理的基材41的伸缩。因此,即使对包含具有上述热收缩率的基材41的层叠体35实施上述加热处理,阻隔层40与密封层50之间也不易发生剥离。此外,抑制了在上述加热处理后的冷却时等的粘接层60的裂纹产生、以及伴随该裂纹发生的阻隔层40(密合层42、蒸镀层43及阻隔涂层44中的至少一个)的损伤的发生。实施蒸煮处理前的粘接层60的硬度没有特别限定,但例如为 1.0MPa 以上。

[0218] 粘接层60的硬度可以通过粘接剂的材料、固化剂的量、老化时间等来控制。粘接剂的分子链间的距离越窄,粘接层60越趋于变硬。粘接剂越蓬松,粘接层60越趋于柔软。脂肪族粘接层60的硬度与脂环族或芳香族的粘接层60相比,有变硬的倾向。脂环族的粘接层60的硬度与芳香族的粘接层60相比,有变硬的倾向。粘接层60中含有的固化剂的量越多,粘接层60越趋于变硬。老化时间越长,粘接层60越趋于变硬。

[0219] 层叠体35中的粘接层60的硬度可以通过测定从密封层50露出的部分(露出部分)的硬度来得到。为露出粘接层60而进行的密封层50的除去例如可利用斜切削装置来实施。在本实施方式中,粘接层60的硬度可以用纳米压痕法来测定获得。纳米压痕法是指对目标

的测量对象(试样)实施使用压头的准静态挤压试验,取得试样的机械特性的测量方法。粘接层60等试样的硬度例如通过以下方法计算。首先,预先试验成为标准试样的熔融石英,校正压头与试样的接触深度和接触投影面积的关系。之后,通过用Oliver-Pharr法分析相对于卸载时的最大负荷为20~95%区域的卸载曲线,计算出试样的硬度。

[0220] <包装袋>

[0221] 以下,参照图6对作为层叠体35的制袋物的包装袋的例子进行说明。图6是包装袋的一个例子的概略俯视图。图6所示的包装袋100例如是通过将夹着内容物对折的层叠体35的端部密封而成形为袋形状。

[0222] 包装袋100是三边封袋,其具有收纳内容物的主体部101、位于主体部101的端部的密封部102、和层叠体35被弯折的弯折部103。主体部101的形状没有特别限定,例如从规定方向观察时呈矩形形状。主体部101的外表面的至少一部分上可以实施印刷。主体部101中,除了内容物以外,例如也可以收纳氮等特定的气体。密封部102是层叠体35所具备的密封层50的一部分与其他部分贴合的部分。在密封部102中,层叠体35所具备的密封层50的一部分与其他部分相互密合。密封部102例如通过层叠体35所具备的密封层50的一部分与其它部分被加热和压缩(即,热封)而形成,但不限于此。例如,密封部102也可以通过冷封等来形成。在包装袋100中,弯折部103构成主体部101的一边,密封部102构成主体部101的剩下三边。弯折部103的两端与密封部102重叠。

[0223] 对以上说明的本实施方式的层叠体35实施蒸煮处理后,用纳米压痕法测定的粘接层60的硬度为0.1MPa以上且小于0.9MPa。由此,通过使用MD方向的热收缩率为1%以上的基材41,即使伴随蒸煮处理而发生基材41的伸缩,粘接层60也能良好地追随。因此,能够抑制伴随粘接层60内的裂纹产生而产生的阻隔涂层44的损伤等。因此,能够提供即使在蒸煮处理后也能够良好地发挥阻气性(特别是防止氧透过性能)的层叠体35。

[0224] 在一个例子中,阻隔层40具有位于基材41和阻隔涂层44之间的密合层42及蒸镀层43,密合层42位于基材41与蒸镀层43之间。因此,与阻隔层仅具有基材41和阻隔涂层44的情况相比,能够提高层叠体35的阻气性。

[0225] 在一个例子中,蒸镀层43的厚度可以为5nm~80nm。在这种情况下,可以在防止蒸镀层43破裂的同时,提高阻气性。

[0226] 在一个例子中,粘接层60的厚度可以为0.5 μ m~10 μ m。在这种情况下,能够在良好地抑制阻隔层40与密封层50的剥离的同时,容易使层叠体35成为单材质。

[0227] 在一个例子中,基材41和密封层50分别为聚烯烃膜,层叠体35中的聚烯烃的总质量的比例可以为90质量%以上。在这种情况下,可实现单材质化。

[0228] 在一个例子中,基材41可以是拉伸聚丙烯膜,密封层50可以是未拉伸聚丙烯膜。在这种情况下,层叠体35对蒸煮处理等的耐热性优异。

[0229] 接着,参照图7对第二实施方式的变形例进行说明。以下省略与上述实施方式重复的记载,记载与上述实施方式不同的部分。即,在技术可行的范围内,变形例中也可以使用上述实施方式的记载。

[0230] 图7是表示变形例的层叠体的示意剖视图。如图7所示,层叠体(包装膜)35A除了阻隔层40、密封层50和粘接层60之外,还具有与阻隔层40重叠的最外层70、以及粘接最外层70和阻隔层40的第二粘接层60A。在该变形例中,密封层50、粘接层60、阻隔层40、第二粘接层

60A和最外层70依次层叠。另外,粘接层60、基材41、密合层42、蒸镀层43、阻隔涂层44、第二粘接层60A和最外层70依次层叠。因此,粘接层60粘接基材41和密封层50,第二粘接层60A粘接阻隔涂层44和最外层70。在本变形例中,阻隔层40作为层叠体35A中的中间层发挥作用。

[0231] [最外层70]

[0232] 最外层70是作为层叠体35A中的最外部件发挥作用的塑料部件。最外层70具有与基材41相同功能和性能。例如,最外层70的厚度与基材41的厚度同等程度。从层叠体35A的回收再利用适应性等观点出发,最外层70例如为聚烯烃膜。从耐热性的观点出发,最外层70可以含有聚丙烯膜,也可以由聚丙烯膜构成。

[0233] 在本变形例中,将最外层70在120℃下暴露15分钟后,由上述式(1)求出的最外层70的MD方向的热收缩率为1%以上。例如,将最外层70、或最外层70与阻隔层40的层叠体在120℃下用烘箱加热15分钟后,用上述式(1)求出的最外层70的MD方向的热收缩率为1%以上。MD方向的上述热收缩率例如为12%以下、11%以下、10%以下、9%以下、8%以下或7%以下。

[0234] 上述加热后,由上述式(2)求出的最外层70的TD方向的热收缩率没有特别限定,例如为1%~12%。

[0235] [第二粘接层60A]

[0236] 第二粘接层60A是粘接阻隔层40和最外层70的层状部件。第二粘接层60A中含有的粘接剂的材料与粘接层60中含有的粘接剂的材料相同。第二粘接层60A的厚度与粘接层60的厚度相同,为0.5 μ m~10 μ m。在本变形例中,对层叠体35A实施蒸煮处理后,第二粘接层60A的硬度为0.1MPa以上且小于0.9MPa。在这种情况下,第二粘接层60A能够良好地追随伴随着蒸煮处理、煮沸处理等加热处理的最外层70的伸缩。因此,即使对包含具有上述热收缩率的第二粘接层60A的层叠体35A实施上述加热处理,也不易发生阻隔层40与最外层70之间的剥离。此外,抑制了在上述加热处理后的冷却时等的第二粘接层60A的裂纹产生、以及伴随该裂纹发生的阻隔层40(密合层42、蒸镀层43及阻隔涂层44中的至少一个)的损伤的发生。实施蒸煮处理前的第二粘接层60A的硬度没有特别限定,但例如为1.0MPa以上。

[0237] 第二粘接层60A的硬度可以通过粘接剂的材料、固化剂的量、老化时间等来控制。粘接剂的分子链间的距离越窄,第二粘接层60A越趋于变硬。粘接剂越蓬松,第二粘接层60A越趋于柔软。脂肪族的第二粘接层60A的硬度与脂环族或芳香族的第二粘接层60A相比,有变硬的倾向。脂环族的第二粘接层60A的硬度与芳香族的第二粘接层60A相比,有变硬的倾向。

[0238] 第二粘接层60A中含有的固化剂的量越多,第二粘接层60A越趋于变硬。老化时间越长,第二粘接层60A越趋于变硬。

[0239] 在以上说明的上述变形例中,也发挥了与上述第二实施方式同样的作用效果。另外,能够利用最外层70保护阻隔层40。

[0240] 本公开的一个方面的阻气膜、包装膜和包装袋例如如以下的[1]~[19]中记载的,根据上述实施方式和上述变形例对它们进行详细说明。

[0241] [1]一种阻气膜,其依次具备含有聚丙烯系树脂的基材层、含无机氧化物的蒸镀层和阻气性被覆层,

[0242] 所述基材层具备第一表层和芯层,所述蒸镀层形成在所述第一表层侧,

[0243] 用纳米压痕法测定的所述第一表层的硬度为0.02~0.15GPa,所述芯层的硬度为0.07GPa以上,所述芯层的硬度比所述第一表层的硬度大。

[0244] [2]根据[1]所述的阻气膜,其中,所述第一表层含有丙烯- α -烯烃共聚物。

[0245] [3]根据[1]或[2]所述的阻气膜,其中,所述第一表层的厚度相对于所述芯层的厚度之比为1/100~1/5。

[0246] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的阻气膜,其中,用纳米压痕法测定的所述第一表层的复合弹性模量为1.2~2.5GPa,所述芯层的复合弹性模量为2.0GPa以上。

[0247] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的阻气膜,其中,所述无机氧化物含有氧化铝和氧化硅中的至少一种。

[0248] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的阻气膜,其中,所述阻气性被覆层由组合物的固化体形成,所述组合物含有:具有羟基的水溶性高分子和选自金属醇盐、硅烷偶联剂及它们的水解物中的至少一种。

[0249] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的阻气膜,其中,在所述基材层和所述蒸镀层之间还具备增粘涂层。

[0250] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的阻气膜,其中,所述基材层依次具有所述第一表层、所述芯层和第二表层。

[0251] [9]根据[8]所述的阻气膜,其中,所述第二表层含有丙烯- α -烯烃共聚物。

[0252] [10]根据[8]或[9]所述的阻气膜,其中,用纳米压痕法测定的所述第二表层的硬度为0.02~0.15GPa。

[0253] [11]根据[1]~[10]中任一项所述的阻气膜,其中,所述蒸镀层的厚度为5nm~80nm。

[0254] [12]一种包装膜,其具备:

[0255] [1]~[11]中任一项所述的阻气膜、

[0256] 与所述阻气性被覆层重叠的密封层、和

[0257] 将所述阻气性被覆层和所述密封层粘接并含有双组份固化型的氨基甲酸酯系粘接剂的粘接层,

[0258] 其中,对所述包装膜实施蒸煮处理后,用纳米压痕法测定的所述粘接层的硬度为0.1MPa以上且小于0.9MPa。

[0259] [13]根据[12]所述的包装膜,其中,在所述蒸煮处理的实施前,用纳米压痕法测定的所述粘接层的硬度为1.0MPa以上。

[0260] [14]根据[12]或[13]所述的包装膜,其中,所述粘接层的厚度为0.5 μ m~10 μ m。

[0261] [15]根据[12]~[14]中任一项所述的包装膜,其中,所述基材层和所述密封层分别为聚烯烃膜,

[0262] 所述包装膜中的聚烯烃的总质量的比例为90质量%以上。

[0263] [16]根据[12]~[15]中任一项所述的包装膜,其中,所述基材层是拉伸聚丙烯膜,所述密封层是未拉伸聚丙烯膜。

[0264] [17]根据[12]~[16]中任一项所述的包装膜,其进一步具备与所述基材层重叠的最外层、和将所述最外层和所述基材层粘接的第二粘接层,

[0265] 所述粘接层将所述基材层和所述密封层粘接,

[0266] 所述第二粘接层将所述基材和所述最外层粘接。

[0267] [18]根据[17]所述的包装膜,其中,将所述最外层在120℃下暴露15分钟后,由下述式(1)求出的所述最外层的MD方向的热收缩率为1%以上,

[0268] 对所述包装膜实施蒸煮处理后,用纳米压痕法测定的所述第二粘接层的硬度为0.1MPa以上且小于0.9MPa,

[0269] MD方向的热收缩率(%) = (加热前的MD方向长度 - 加热后的MD方向长度) / 加热前的MD方向长度 × 100(1)。

[0270] [19]一种包装袋,其是[12] ~ [18]中任一项所述的包装膜的制袋物。

[0271] 然而,本公开的一个方面不限于上述实施方式、上述变形例和上述[1] ~ [19]。本公开的一个方面在不脱离其主旨的范围内可以进行进一步变形。

[0272] 在上述第二实施方式及其变形例中,层叠体中的聚丙烯的总质量的比例只要为90质量%以上即可。因此,例如,在上述变形例的层叠体中,基材与最外层的一者中的聚丙烯的质量比率也可以小于90质量%。或者,在层叠体中,阻隔层中的聚丙烯的质量比率可以小于90质量%。

[0273] 在上述第二实施方式及其变形例中,在基材上设置增粘涂层及蒸镀层,但不限于此。例如,可以在密封层上设置蒸镀层。这种情况下,可以在密封层与蒸镀层之间设置增粘涂层。此时,密封层和增粘涂层可以是共挤出层。或者,也可以在基材上含有增粘涂层和蒸镀层,并且在密封层上设置蒸镀层。或者,也可以不设置增粘涂层。

[0274] 实施例

[0275] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不限于这些例子。首先,对实施例1 ~ 38、比较例1 ~ 3、及参考例1 ~ 3进行说明。

[0276] <阻气膜的制作>

[0277] (实施例1)

[0278] 准备乙烯-1-丁烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:2.5摩尔%、1-丁烯含量:3.5摩尔%)作为表层的材料,准备均聚聚丙烯树脂作为芯层的材料。将这些树脂共挤出后,通过双螺杆拉伸制作了总厚20μm的基材膜(基材层)。表层的厚度为0.7μm,芯层的厚度为19.3μm。

[0279] 在基材层的表层上,通过凹版涂布法涂布丙烯酸系底漆溶液,并使其干燥,形成了厚度0.1μm的增粘涂层。接着,在减压下的氧气气氛中进行利用高频激发离子镀的反应性蒸镀,在增粘涂层上蒸镀厚度30nm的氧化硅薄膜,形成由无机氧化物构成的蒸镀层。

[0280] 按照45/15/40的质量比,混合四乙氧基硅烷(以下称为“TEOS”)、甲醇和0.1N盐酸,得到TEOS水解溶液。将该溶液、聚乙烯醇(以下称为“PVA”)的5质量%水溶液、和将1,3,5-三(3-甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯用水/IPA(异丙醇)的质量比为1/1的溶液按照使固体成分达到5质量%(换算成 $R^2Si(OH)_3$)的方式稀释而得到的溶液进行混合,制备涂布液(阻气性被覆层形成用组合物)。涂布液按照TEOS的 SiO_2 固体成分(换算值)与异氰脲酸酯硅烷的 $R^2Si(OH)_3$ 固体成分(换算值)与PVA固体成分的质量比率为40/5/55的方式进行调液。通过凹版涂布法将该涂布液涂布在蒸镀层上后,在80℃、60秒的条件下干燥,形成厚度0.3μm的阻气性被覆层。

[0281] 这样,得到了具有阻气性被覆层/蒸镀层/增粘涂层/表层/芯层的层叠结构的实施

例1的阻气膜。

[0282] (实施例2)

[0283] 除了使用乙烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:5.0摩尔%)作为表层材料以外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0284] (实施例3)

[0285] 除了使用乙烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:3.2摩尔%)作为表层材料以外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0286] (实施例4)

[0287] 除了使用乙烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:7.5摩尔%)作为表层材料以外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0288] (比较例1)

[0289] 除了使用未形成表层、而只有芯层的基材膜以外,通过与实施例1同样的操作得到了阻气膜。

[0290] (比较例2)

[0291] 除了使用乙烯-1-丁烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:5摩尔%、1-丁烯含量:6摩尔%)作为表层材料以外,通过与实施例1同样的操作得到了阻气膜。

[0292] (比较例3)

[0293] 除了使用乙烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:0.5摩尔%)作为表层材料以外,通过与实施例1同样的操作得到了阻气膜。

[0294] <包装膜的制作>

[0295] 在各例制作的阻气膜的阻气性被覆层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂,通过干式层压法层叠厚度60 μm 的未拉伸聚丙烯膜。由此,得到了包装膜。

[0296] (实施例5)

[0297] 准备乙烯-1-丁烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:2.5摩尔%、1-丁烯含量:3.5摩尔%)作为第一表层材料,准备均聚聚丙烯树脂作为芯层材料,准备乙烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:7.5摩尔%)作为第二表层材料。将上述树脂共挤出后,通过双螺杆拉伸制作了总厚20 μm 的基材膜(基材层)。第一表层及第二表层的厚度均为0.7 μm ,芯层的厚度为18.6 μm 。

[0298] 接着,在基材层的第一表层上,进行与实施例1相同的操作并层叠各层,从而得到具有阻气性被覆层/蒸镀层/增粘涂层/第一表层/芯层/第二表层的层叠结构的实施例5的阻气膜。

[0299] (实施例6)

[0300] 除了使用乙烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:5.6摩尔%)作为第二表层材料以外,通过与实施例5相同的操作得到了阻气膜。

[0301] (实施例7)

[0302] 除了对芯层的与第一表层层叠面相反的表面进行电晕处理以外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0303] (参考例1)

[0304] 除了使用均聚聚丙烯树脂作为第二表层材料以外,通过与实施例6相同的操作

得到了阻气膜。

[0305] (参考例2)

[0306] 除了使用乙烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:0.7摩尔%)作为第二表层材料以外,通过与实施例6相同的操作得到了阻气膜。

[0307] (参考例3)

[0308] 除了使用乙烯-1-丁烯-丙烯无规共聚物树脂(乙烯含量:5摩尔%、1-丁烯含量:6摩尔%)作为第二表层材料以外,通过与实施例6同样的操作得到了阻气膜。

[0309] <包装膜的制作>

[0310] 在各例制作的阻气膜的阻气性被覆层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂,通过干式层压法层叠厚度20 μm 的拉伸聚丙烯膜。另外,在阻气膜的基材层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂,通过干式层压法层叠厚度60 μm 的未拉伸聚丙烯膜。由此得到了包装膜。

[0311] (实施例8)

[0312] 通过凹版涂布法在基材层的表层上涂布水系聚氨酯系树脂(三井化学株式会社制、タケラックWPB-341),使其干燥,形成厚度1.5 μm 的增粘涂层,除此之外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0313] (实施例9)

[0314] 除了将表层的厚度设定为0.3 μm 、以及将芯层的厚度设定为19.7 μm 以外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0315] (实施例10)

[0316] 除了将表层的厚度设定为1.5 μm 、将芯层的厚度设定为16.5 μm 、以及将粘接涂层的厚度设定为1.1 μm 以外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0317] (实施例11)

[0318] 除了将表层材料设定为丁烯-丙烯无规共聚物树脂(丁烯含量:2.5摩尔%)、将表层的厚度设定0.7 μm 、以及将增粘涂层的厚度设定为2.1 μm 之外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0319] (实施例12)

[0320] 除了将表层材料设定为丁烯-丙烯无规共聚物树脂(丁烯含量:1.0摩尔%)、将表层的厚度设定0.7 μm 、以及将增粘涂层的厚度设定为3.1 μm 之外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0321] (实施例13)

[0322] 将增粘涂层的厚度设定为4.1 μm 、以及将涂布液(阻气性被覆层形成用组合液)按照使TEOS的 SiO_2 固体成分(换算值)与异氰脲酸酯硅烷的 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 固体成分(换算值)与PVA固体成分的质量比率为45/10/45的方式来调液,除此之外,通过与实施例1相同的操作得到了阻气膜。

[0323] (实施例14)

[0324] 将增粘涂层的厚度设定为5.1 μm 、以及将涂布液(阻气性被覆层形成用组合液)按照使TEOS的 SiO_2 固体成分(换算值)与异氰脲酸酯硅烷的 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 固体成分(换算值)与PVA固体成分的质量比率为45/7/48的方式来调液,除此之外,通过与实施例1相同的操作得到

了阻气膜。

[0325] <包装膜的制作>

[0326] 在各例制作的阻气膜的阻气性被覆层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂,通过干式层压法层叠厚度60 μ m的未拉伸聚丙烯膜。由此,得到了包装膜。

[0327] <评价>

[0328] (纳米压痕法测定用样品的制作)

[0329] 将各例中制作的阻气膜的表背面分别以0.20kW进行电晕处理(装置:春日电机株式会社制电晕处理机CT-0212)后,用剃刀将薄膜裁断成底边1.0mm \times 高5.0mm的楔形。

[0330] 将裁断的膜包埋入光固化树脂中,用卤素灯KTX-100R(株式会社ケンコー・トキナー制)进行固化。光固化树脂使用了东亚合成株式会社制的D-800。

[0331] 将光固化后的膜包埋树脂用AFM试样支架用插入物固定,在常温(25 $^{\circ}$ C)下用玻璃刀进行了膜的截面切削。然后,在常温下用金刚石刀具以切削速度1.0mm/s、切削层厚100nm的设定实施最终的截面切削,在成为镜面时结束切削。作为截面切削装置,使用超微切片机(ライカ公司制EMUC7)和低温系统(ライカ公司制EM FC7)。另外,刀的切削方向与层界面平行。

[0332] (纳米压痕法测定)

[0333] 测定装置使用ブルカージャパン株式会社制的Hysitron TI-Premier(商品名),压头使用ブルカージャパン株式会社制的Berkovich型金刚石压头。

[0334] 利用纳米压痕法的测定是在位移控制模式下,以压入速度30nm/秒进行压入至深度30nm后,在最大深度保持1秒后,以30nm/秒的速度卸载来进行的。

[0335] 测定是如下进行:通过利用压头来扫描试样表面的测定装置的形状测定功能取得试样截面的形状图像,根据形状图像在目标层上以1 μ m以上的间隔指定20个点。

[0336] 在计算硬度及复合弹性模量时,预先试验成为标准试样的熔融石英,校正压头及试样的接触深度与接触投影面积的关系。然后,用Oliver-Pharr法分析相对于卸载时的最大负荷为60~95%区域的卸载曲线,计算出硬度及复合弹性模量。

[0337] (蒸煮处理)

[0338] 使用各例中制作的包装膜,制作了以4边为密封部的包装袋。包装袋中填充了水作为内容物。然后,进行130 $^{\circ}$ C、30分钟的蒸煮杀菌处理。

[0339] (透氧度测定)

[0340] 对蒸煮处理后的包装膜进行了透氧度测定。测定是使用透氧度测定装置(Modern Control公司制造,OXTRAN 2/20),在温度30 $^{\circ}$ C、相对湿度70%的条件下进行。测定方法依据JIS K-7126、B法(等压法)和ASTM D3985-81,测定值用单位[cm³(STP)/m²·day·atm]表示。

[0341] (层压强度测定)

[0342] 对蒸煮处理后的包装膜进行了阻气膜与未拉伸聚丙烯膜之间的层压强度测定。测定是依据JIS K6854,在试验宽度15mm、剥离速度300mm/min、剥离角度180度下进行。测定值用单位[N/15mm]表示。另外,在实施例1~4及比较例1~3中,测定了第一表层与未拉伸聚丙烯膜之间的层压强度。在实施例5~7及参考例1~3中,测定了第二表层与未拉伸聚丙烯膜之间的层压强度。

[0343] 将各例的条件、及各例的评价结果示于表1~6中。在各表中,将乙烯-1-丁烯-丙烯

无规共聚物树脂记为“EBP”，将乙烯-丙烯无规共聚物树脂记为“EP”，将丁烯-丙烯无规共聚物树脂记为“BP”，将均聚聚丙烯树脂记为“HPP”，将丙烯酸系底漆溶液记为“丙烯酸”，将水系聚氨酯系树脂记为“氨基甲酸酯”，将氧化硅记为“SiO_x”，将氧化铝记为“AlO_x”，将异氰尿酸酯硅烷记为“SC”。在对芯层进行了电晕处理的情况下，记为“HPP(电晕处理)”。

[0344] 从表1~6所示的结果清楚确认：使用了实施例的阻气膜的包装膜即使在加热杀菌处理后，也可以将透氧度抑制得较低，并且各层间的层压强度优异。

[0345] 从表3和4所示的结果清楚确认：通过在芯层上设置第二表层、或进行电晕处理，具有提高与基材层邻接的层的层压强度的效果。

[0346] 表1

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
基材层	第一表层材料	EBP	EP	EP	EP
	乙烯[摩尔%]	2.5	5.0	3.2	7.5
	丁烯[摩尔%]	3.5	—	—	—
	丙烯[摩尔%]	94.0	95.0	96.8	92.5
	厚度[μm]	0.7	0.7	0.7	0.7
	芯层材料	HPP	HPP	HPP	HPP
	厚度[μm]	19.3	19.3	19.3	19.3
增粘涂层	材料	丙烯酸	丙烯酸	丙烯酸	丙烯酸
	厚度[μm]	0.1	0.1	0.1	0.1
蒸镀层	材料	SiO _x	SiO _x	SiO _x	SiO _x
	厚度[nm]	30	30	30	30
阻气性被覆层	TEOS(质量比率)	40	40	40	40
	SC剂(质量比率)	5	5	5	5
	PVA(质量比率)	55	55	55	55
	厚度[μm]	0.3	0.3	0.3	0.3
硬度[GPa]	第一表层	0.065	0.067	0.088	0.039
	芯层	0.14	0.074	0.15	0.087
厚度比	第一表层/芯层	1/28	1/28	1/28	1/28
复合弹性模量[GPa]	第一表层	1.92	1.61	2.09	1.25
	芯层	3.85	2.18	3.92	2.81
透氧度[cm ³ (STP)/m ² ·day·atm]		1.2	1.5	1.4	1.8
层压强度[N/15mm]		3.5	3.7	3.2	2.5

[0347] 表2

[0348]

		比较例1	比较例2	比较例3
基材层	第一表层材料	—	EBP	EP
	乙烯[摩尔%]	—	5.0	0.5
	丁烯[摩尔%]	—	6.0	—
	丙烯[摩尔%]	—	89.0	99.5
	厚度[μm]	—	0.7	0.7
	芯层材料	HPP	HPP	HPP
	厚度[μm]	19.3	19.3	19.3
增粘涂层	材料	丙烯酸	丙烯酸	丙烯酸
	厚度[μm]	0.1	0.1	0.1
蒸镀层	材料	SiOx	SiOx	SiOx
	厚度[nm]	30	30	30
阻气性被覆层	TEOS (质量比率)	40	40	40
	SC剂 (质量比率)	5	5	5
	PVA (质量比率)	55	55	55
	厚度[μm]	0.3	0.3	0.3
硬度[GPa]	第一表层	—	0.018	0.156
	芯层	0.16	0.15	0.16
厚度比	第一表层/芯层	—	1/28	1/28
复合弹性模量[GPa]	第一表层	—	1.15	2.65
	芯层	2.54	3.92	3.37
透氧度[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$]		5.1	3.5	1.1
层压强度[N/15mm]		0.2	1.5	0.8

[0349] 表3

[0350]

		实施例5	实施例6	实施例7
基材层	第一表层材料	EBP	EBP	EBP
	乙烯[摩尔%]	2.5	2.5	2.5
	丁烯[摩尔%]	3.5	3.5	3.5
	丙烯[摩尔%]	94.0	94.0	94.0
	厚度[μm]	0.7	0.7	0.7
	芯层材料	HPP	HPP	HPP (电晕处理)
	厚度[μm]	18.6	18.6	19.3
	第二表层材料	EP	EP	—
	乙烯[摩尔%]	7.5	5.6	—
	丁烯[摩尔%]	—	—	—
	丙烯[摩尔%]	92.5	94.4	—
	厚度[μm]	0.7	0.7	—
增粘涂层	材料	丙烯酸	丙烯酸	丙烯酸
	厚度[μm]	0.1	0.1	0.1
蒸镀层	材料	SiO _x	SiO _x	SiO _x
	厚度[nm]	30	30	30
阻气性被覆层	TEOS (质量比率)	40	40	40
	SC剂 (质量比率)	5	5	5
	PVA (质量比率)	55	55	55
	厚度[μm]	0.3	0.3	0.3
硬度[GPa]	第一表层	0.065	0.065	0.065
	芯层	0.14	0.14	0.14
	第二表层	0.039	0.078	—
厚度比	第一表层/芯层	1/27	1/27	1/28
复合弹性模量[GPa]	第一表层	1.92	1.92	1.92
	芯层	3.85	3.85	3.85
	第二表层	1.25	1.57	—
透氧度[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$]		1.2	1.3	1.3
层压强度[N/15mm]		5.4	4.2	2.2

[0351] 表4

[0352]

		参考例1	参考例2	参考例3
基材层	第一表层材料	EBP	EBP	EBP
	乙烯[摩尔%]	2.5	2.5	2.5
	丁烯[摩尔%]	3.5	3.5	3.5
	丙烯[摩尔%]	94.0	94.0	94.0
	厚度[μm]	0.7	0.7	0.7
	芯层材料	HPP	HPP	HPP
	厚度[μm]	18.6	18.6	18.6
	第二表层材料	HPP	EP	EBP
	乙烯[摩尔%]	0	0.7	5.0
	丁烯[摩尔%]	-	-	6.0
	丙烯[摩尔%]	100	99.3	89.0
	厚度[μm]	0.7	0.7	0.7
增粘涂层	材料	丙烯酸	丙烯酸	丙烯酸
	厚度[μm]	0.1	0.1	0.1
蒸镀层	材料	SiOx	SiOx	SiOx
	厚度[nm]	30	30	30
阻气性被覆层	TEOS (质量比率)	40	40	40
	SC剂 (质量比率)	5	5	5
	PVA (质量比率)	55	55	55
	厚度[μm]	0.3	0.3	0.3
硬度[GPa]	第一表层	0.065	0.065	0.065
	芯层	0.14	0.14	0.14
	第二表层	0.14	0.156	0.018
厚度比	第一表层/芯层	1/27	1/27	1/27
复合弹性模量[GPa]	第一表层	1.92	1.92	1.92
	芯层	3.85	3.85	3.85
	第二表层	3.85	2.65	1.15
透氧度[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$]		1.2	1.2	1.2
层压强度[N/15mm]		0.2	0.7	1.2

[0353] 表5

[0354]

		实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
基材层	第一表层的材料	EBP	EBP	EBP	BP
	乙烯[摩尔%]	2.5	2.5	2.5	—
	丁烯[摩尔%]	3.5	3.5	3.5	2.5
	丙烯[摩尔%]	94	94	94	97.5
	厚度[μm]	0.7	0.3	1.5	0.7
	芯层的材料	HPP	HPP	HPP	HPP
	厚度[μm]	19.3	19.7	16.5	19.3
增粘涂层	材料	氨基甲酸酯	丙烯酸	丙烯酸	丙烯酸
	厚度[μm]	1.5	0.1	0.1	0.1
蒸镀层	材料	SiOx	SiOx	SiOx	SiOx
	厚度[nm]	30	30	30	30
阻气性被覆层	TEOS (质量比率)	40	40	40	40
	SC剂 (质量比率)	5	5	5	5
	PVA (质量比率)	55	55	55	55
	厚度[μm]	0.3	0.3	0.3	0.3
硬度[GPa]	第一表层	0.065	0.065	0.065	0.1
	芯层	0.14	0.14	0.14	0.14
厚度比	第一表层/芯层	1/28	1/66	1/11	1/28
复合弹性模量[GPa]	第一表层	1.92	1.92	1.92	1.92
	芯层	3.85	3.85	3.85	3.85
透氧度[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$]		1.0	1.8	1.5	1.8
层压强度[N/15mm]		2.8	3.1	3.7	3.2

[0355] 表6

[0356]

		实施例12	实施例13	实施例14
基材层	第一表层材料	BP	EBP	EBP
	乙烯[摩尔%]	—	2.5	2.5
	丁烯[摩尔%]	1	3.5	3.5
	丙烯[摩尔%]	99	94	94
	厚度[μm]	0.7	0.7	0.7
	芯层材料	HPP	HPP	HPP
	厚度[μm]	19.3	19.3	19.3
增粘涂层	材料	丙烯酸	丙烯酸	丙烯酸
	厚度[μm]	0.1	0.1	0.1
蒸镀层	材料	SiO _x	SiO _x	SiO _x
	厚度[nm]	30	30	30
阻气性被覆层	TEOS (质量比率)	40	45	45
	SC剂 (质量比率)	5	10	7
	PVA (质量比率)	55	45	48
	厚度[μm]	0.3	0.3	0.3
硬度[GPa]	第一表层	0.12	0.065	0.065
	芯层	0.14	0.14	0.14
厚度比	第一表层/芯层	1/28	1/28	1/28
复合弹性模量[GPa]	第一表层	1.92	1.92	1.92
	芯层	3.85	3.85	3.85
透氧度[$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$]		2.1	1.5	1.5
层压强度[N/15mm]		2.5	4.1	4.0

[0357] (实施例15)

[0358] 在实施例1制作的阻气膜的阻气性被覆层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(a),通过干式层压法层叠厚度60 μm 的未拉伸聚丙烯膜,得到包装膜。

[0359] (实施例16~20)

[0360] 除了使用双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(b)~(f)来代替粘接剂(a)以外,与实施例15同样地得到实施例16~20的包装膜。

[0361] (实施例21)

[0362] 在实施例2制作的阻气膜的阻气性被覆层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(a),通过干式层压法层叠厚度60 μm 的未拉伸聚丙烯膜,得到包装膜。

[0363] (实施例22~26)

[0364] 除了使用双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(b)~(f)来代替粘接剂(a)以外,与实施例21同样地得到实施例24~28的包装膜。

[0365] (实施例27)

[0366] 在实施例3制作的阻气膜的阻气性被覆层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(a),通过干式层压法层叠厚度60 μm 的未拉伸聚丙烯膜,得到包装膜。

[0367] (实施例28~32)

[0368] 除了使用双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(b)~(f)来代替粘接剂(a)以外,与实施例27同样地得到实施例28~32的包装膜。

[0369] (实施例33)

[0370] 在实施例4制作的阻气膜的阻气性被覆层侧,介由双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(a),通过干式层压法层叠厚度60 μm 的未拉伸聚丙烯膜,得到包装膜。

[0371] (实施例34~38)

[0372] 除了使用双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(b)~(f)来代替粘接剂(a)以外,与实施例33同样地得到实施例34~48的包装膜。

[0373] <评价>

[0374] (蒸煮处理)

[0375] 使用各例中制作的包装膜,制作了以4边为密封部的包装袋。包装袋中填充了水作为内容物。然后,进行130 $^{\circ}\text{C}$ 、60分钟的蒸煮杀菌处理。

[0376] (粘接层的硬度测定)

[0377] 在实施例15~38中,分别切出作为蒸煮处理后的包装袋的一部分的包装膜。然后,在切出的包装膜的基材层上涂布环氧系粘接剂(コニシ株式会社制,商品名:ボンドEセット)。然后,介由该环氧系粘接剂将包装膜粘贴在玻璃板上,由此形成了具有平滑地固定在该玻璃板上的包装膜的试样。

[0378] 环氧系粘接剂的固化后,在斜切削装置(ダイプラ・ウインテス株式会社制,商品名:SAICASDN-GS)上设置试样。接着,将具有V形状前端金刚石切割刀片安装在斜切削装置上后,在密封层的表面以1mm的宽度间隔形成侧切线。接着,使刀片宽1mm、前角20度、后角10度的金刚石刀以0.05N的载荷与密封层的表面接触后,在水平速度50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、垂直速度1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 的条件下斜切削密封层。此时,首先,切入深度达到55 μm 后,水平切削10mm。接着,在水平速度50 $\mu\text{m}/\text{s}$ 、垂直速度1 $\mu\text{m}/\text{s}$ 条件下以切入深度1 μm 进行了精切削。观察切削后的露出面,根据需要追加精切削次数,直到得到所期望的粘接层的露出面。如上所述,通过纳米压痕法完成了用于测量蒸煮处理后的粘接层硬度的准备工作(即使粘接层露出的准备)。

[0379] 接下来,作为用于通过纳米压痕法测定粘接层硬度的装置,使用了ブルカー・ジャパン株式会社制造的Hysitron TI-Premier(商品名)。另外,作为压头,使用了ブルカー・ジャパン株式会社制的Berkovich型金刚石压头。然后,将露出了粘接层的试样设置在上述装置上后,在位移控制模式下,设定压入速度:100nm/秒、试验深度:125nm,在常温(25 $^{\circ}\text{C}$)下将压头压入试样。接着,在最大位移保持2秒钟后,以50nm/秒的速度卸载。表面负荷设定为1 μN ,用TriboScan的软件进行了表面修正。测定位置是观察光学显微镜图像,将试样表面、即粘接层的露出面(在露出面上将密封层与基材层之间的距离4等分时,离开密封剂侧1/4的距离的位置)以30 μm 以上的间隔指定30个点,利用纳米压痕法进行测定。粘接层的硬度的计算方法是,首先,预先试验成为标准试样的熔融石英,校正压头与试样的接触深度和接触投影面积的关系。然后,用Oliver-Pharr法分析了相对于卸载时的最大负荷为20~95%区域的卸载曲线,计算出了硬度。

[0380] (透氧度)

[0381] 与前述方法同样地对蒸煮处理后的包装膜进行了透氧度测定。

[0382] (层压强度测定)

[0383] 与前述方法同样地测定了蒸煮处理后的阻气膜与未拉伸聚丙烯膜之间的层压强度。

[0384] 各例的条件、及各例的评价结果如表7所示。从表7所示的结果清楚可知,粘接层的硬度越大,透氧度的测定结果越高。另外,确认了层压强度与实施例1~14同样优异。

[0385] 表7

[0386]

	粘接层		透氧度	层压强度
	粘接剂	硬度[MPa]	[cm ³ (STP)/m ² ·day·atm]	[N/15mm]
实施例15	粘接剂(a)	0.15	1.0	3.6
实施例16	粘接剂(b)	0.2	1.1	3.7
实施例17	粘接剂(c)	0.5	1.5	3.3
实施例18	粘接剂(d)	0.6	1.8	3.5
实施例19	粘接剂(e)	0.7	2.2	3.7
实施例20	粘接剂(f)	0.8	2.7	3.3
实施例21	粘接剂(a)	0.15	1.3	3.5
实施例22	粘接剂(b)	0.2	1.5	3.7
实施例23	粘接剂(c)	0.5	1.7	3.8
实施例24	粘接剂(d)	0.6	2.0	3.5
实施例25	粘接剂(e)	0.7	2.6	3.7
实施例26	粘接剂(f)	0.8	3.0	4.0
实施例27	粘接剂(a)	0.15	1.2	3.3
实施例28	粘接剂(b)	0.2	1.4	3.5
实施例29	粘接剂(c)	0.5	1.6	3.2
实施例30	粘接剂(d)	0.6	2.0	3.5
实施例31	粘接剂(e)	0.7	2.4	3.2
实施例32	粘接剂(f)	0.8	2.9	3.1
实施例33	粘接剂(a)	0.15	1.5	2.5
实施例34	粘接剂(b)	0.2	1.8	2.3
实施例35	粘接剂(c)	0.5	2.0	2.7
实施例36	粘接剂(d)	0.6	2.3	2.5
实施例37	粘接剂(e)	0.7	3.0	3.0
实施例38	粘接剂(f)	0.8	3.3	3.1

[0387] 接着,对实施例45~80和比较例5~24进行说明。

[0388] <基材、最外层及密封层>

[0389] 作为基材及最外层,准备了双螺杆拉伸聚丙烯(OPP)膜(三井化学東セロ株式会社制,商品名:ME-1,厚度:20μm)。另外,作为密封层,准备了未拉伸聚丙烯(CPP)膜(東レフィルム加工株式会社制,商品名:トレファンZK 93KM,厚度:60μm)。

[0390] <密合层形成用组合物的制备>

[0391] 按照 γ -异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷:丙烯酸多元醇=1:5的比例混合、搅拌而生成混合溶液。接着,将甲苯二异氰酸酯(TDI)添加到上述混合溶液中,使甲苯二异氰酸酯的NCO基的数量与丙烯酸多元醇的OH基的数量等量。然后,用乙酸乙酯稀释该混合溶液为2质量%。由此,制备了密合层形成用组合物(增粘涂剂)。

[0392] <阻隔涂层用涂布液 α 的制备>

[0393] 准备下述A液、B液及C液各10g,通过混合制备了涂布液 α 。

[0394] A液:在四乙氧基硅烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 17.9g和甲醇10g中加入0.1N盐酸72.1g,搅拌30分钟后水解得到的固体成分为5质量%(换算为 SiO_2)的水解溶液。

[0395] B液:聚乙烯醇的5质量%水/甲醇溶液(水:甲醇的质量比为95:5)。

[0396] C液:用水/异丙醇的混合液(水:异丙醇的质量比为1:1)将1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯稀释成固体成分为5质量%的水解溶液。

[0397] <阻隔涂层用涂布液 β 的制备>

[0398] 首先,将TEOS、甲醇和0.1N盐酸按照质量比为45/15/40的方式进行混合,得到TEOS水解溶液。将该溶液、聚乙烯醇(以下称为“PVA”)的5质量%水溶液、和将作为硅烷偶联剂的1,3,5-三(3-甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯用水/IPA(异丙醇)=1/1的溶液稀释至固体成分为5质量%(换算成 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$)而得到的溶液这三种溶液进行混合,制备了涂布液 β 。涂布液 β 按照TEOS的 SiO_2 固体成分(换算值)与异氰脲酸酯硅烷的 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 固体成分(换算值)与PVA固体成分的质量比率为40/5/55的方式进行调液。

[0399] <阻隔涂层用涂布液 γ 的制备>

[0400] 通过配合以下的“水性聚氨酯树脂”:40~75质量%、“水溶性高分子”:10~40质量%、“硅烷偶联剂”:5~20质量%来制备涂布液 γ 。

[0401] 水性聚氨酯树脂:含有含酸基聚氨酯树脂和多胺化合物的水性聚氨酯树脂的水性分散体、三井化学株式会社制的水性聚氨酯分散体“タケラック(注册商标)WPB-341”、固体成分率30%。

[0402] 水溶性高分子:皂化度为98~99%、聚合度为500的聚乙烯醇(商品名:ポバールPVA-105,株式会社クラレ制)。

[0403] 硅烷偶联剂:3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(商品名:KBE-403、信越化学工业株式会社制)。

[0404] (实施例45)

[0405] 使用棒涂机在基材上涂布密合层形成用组合物,并使该密合层形成用组合物在50℃下干燥。由此,形成了厚度0.2 μm 的密合层(增粘涂层)。接着,利用电子束加热方式的真空蒸镀装置,形成由厚度40nm的氧化硅形成的透明的蒸镀层(二氧化硅蒸镀层)。

[0406] 接着,使用棒涂机在蒸镀层上涂布涂布液 α ,将该涂布液 α 在60℃下干燥1分钟。由此,在蒸镀层上形成了厚度300nm的阻隔涂层。通过以上,形成了具有基材、密合层、蒸镀层及阻隔涂层的阻隔层。

[0407] 接着,在阻隔层的阻隔涂层上涂布双组分固化型的氨基甲酸酯系粘接剂(a),形成了厚度为3 μm 的粘接层。接着,介由粘接层,通过干式层压法层压密封层。由此,制造了具有基材、密合层、蒸镀层、阻隔涂层、粘接层以及密封层的层叠结构的层叠体(阻气层叠体)。得到的层叠体中的聚丙烯的含量为90质量%以上。

[0408] (实施例46~50)

[0409] 除了使用双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(b)~(f)来代替粘接剂(a)以外,与实施例1同样地分别制造实施例46~50的层叠体。

[0410] (实施例51~56)

[0411] 除了使用涂布液 β 来代替涂布液 α 以外,与实施例45~50同样地分别制造实施例51~56的层叠体。

[0412] (实施例57~62)

[0413] 除了使用涂布液 γ 来代替涂布液 α 以外,与实施例45~50同样地分别制造实施例57~62的层叠体。

[0414] (实施例63)

[0415] 与实施例45同样地形成阻隔层后,在阻隔层的阻隔涂层上涂布双组分固化型的氨基甲酸酯系粘接剂(a),形成厚度 $3\mu\text{m}$ 的粘接层。接着,介由粘接层通过干式层压法层压最外层。接着,在阻隔层的基材上涂布双组份固化型的氨基甲酸酯系粘接剂(a),形成了厚度 $3\mu\text{m}$ 的粘接层。接着,介由粘接层通过干式层压法层压密封层。由此,制造了具有最外层、第二粘接层、阻隔涂层、蒸镀层、密合层、基材、粘接层以及密封层的层叠结构的层叠体(阻气层叠体)。得到的层叠体中的聚丙烯含量为90质量%以上。

[0416] (实施例64~68)

[0417] 除了使用双组分固化型氨基甲酸酯系粘接剂(b)~(f)来代替粘接剂(a)以外,与实施例63同样地分别制造实施例64~68的层叠体。

[0418] (实施例69~74)

[0419] 除了使用涂布液 β 来代替涂布液 α 以外,与实施例63~68同样地分别制造实施例69~74的层叠体。

[0420] (实施例75~80)

[0421] 除了使用涂布液 γ 来代替涂布液 α 以外,与实施例63~68同样地分别制造实施例75~80的层叠体。

[0422] (比较例5~7)

[0423] 除了使用粘接剂(g)~(i)来代替粘接剂(a)以外,与实施例45同样地分别制造比较例5~7的层叠体。

[0424] (比较例8~10)

[0425] 除了使用粘接剂(g)~(i)来代替粘接剂(a)以外,与实施例51同样地分别制造比较例8~10的层叠体。

[0426] (比较例11~13)

[0427] 除了使用粘接剂(g)~(i)来代替粘接剂(a)以外,与实施例57同样地分别制造比较例11~13的层叠体。

[0428] (比较例14~16)

[0429] 除了使用粘接剂(g)~(i)来代替粘接剂(a)以外,与实施例63同样地分别制造比较例14~16的层叠体。

[0430] (比较例17~19)

[0431] 除了使用粘接剂(g)~(i)来代替粘接剂(a)以外,与实施例69同样地分别制造比

较例17~19的层叠体。

[0432] (比较例20~22)

[0433] 除了使用粘接剂(g)~(i)来代替粘接剂(a)以外,与实施例75同样地分别制造比较例20~22的层叠体。

[0434] (比较例23)

[0435] 除了使用PET膜(厚度:20 μ m)来代替OPP膜作为基材以外,与实施例45同样地制造比较例19的层叠体。

[0436] (比较例24)

[0437] 除了使用PET膜(厚度:20 μ m)来代替OPP膜作为基材以外,与比较例5同样地制造比较例20的层叠体。

[0438] <基材的热收缩率的测定方法>

[0439] 阻隔层中所含的基材的热收缩率按照以下步骤测定。实施例45~50和比较例5~7中的基材的热收缩率的测定结果示于以下的表8。实施例51~56和比较例8~10中的基材的热收缩率的测定结果示于以下的表9。实施例57~62和比较例11~13中的基材的热收缩率的测定结果示于以下的表10。实施例63~68和比较例14~16中的基材的热收缩率的测定结果示于以下的表11。实施例69~74和比较例17~19中的基材的热收缩率的测定结果示于以下的表12。实施例75~80和比较例20~22中的基材的热收缩率的测定结果示于以下的表13。比较例23、24中的基材的热收缩率的测定结果示于以下的表14。

[0440] (a)如图8所示,将作为测定对象的基材切成200mm \times 200mm,作为测定样品500。

[0441] (b)如图8所示,隔开100mm的间隔写入与测定样品500的TD方向平行的120mm以上长度的2条直线L1及L2。

[0442] (c)如图8所示,隔开100mm的间隔写入与测定样品500的MD方向平行的120mm以上长度的2条直线L3及L4。

[0443] (d)如图8所示,在直线L1上以20mm间隔在7个位置写入刻度N1~N7。在直线L2~L4上也同样写入了刻度。此时,在用直线连接直线L1的各个刻度N1~N7和直线L2的各个刻度N1~N7的情况下,按照使该直线与MD方向平行的方式,对准直线L1、L2的刻度位置。另外,在用直线连接直线L3的各个刻度N1~N7和直线L4的各个刻度N1~N7的情况下,按照使该直线与TD方向平行的方式,对准直线L3、L4的刻度位置。

[0444] (e)在加热到规定温度(150 $^{\circ}$ C或160 $^{\circ}$ C)的烘箱内的玻璃板上,放置载于特氟隆(注册商标)片材上的测定样品500,加热15分钟。加热后,将测定样品500从烘箱中取出,在室温(25 $^{\circ}$ C)下放置30分钟。

[0445] (f)将直线L1的刻度N1(L1与N1的交点)与直线L2的刻度N1(L2与N1的交点)的直线距离作为MD方向长度,在加热前后进行测定,通过下述式(1)求出MD方向热收缩率。同样地求出刻度N1~N7各自的位置的MD方向热收缩率,将它们的平均值作为测定样品500的MD方向热收缩率。

[0446] MD方向热收缩率(%)=(加热前的MD方向长度-加热后的MD方向长度)/加热前的MD方向长度 \times 100(1)

[0447] <蒸煮处理>

[0448] 使用各实施例和各比较例中制作的层叠体,制作了以4边为密封部的包装袋。包装

袋中填充了水作为内容物。然后,进行130℃、60分钟的蒸煮杀菌处理。

[0449] <粘接层的硬度测定>

[0450] 在实施例45~62和比较例5~13中,分别切出作为蒸煮处理后的包装袋的一部分的层叠体。然后,在切出的层叠体的基材层上涂布环氧系粘接剂(コニシ株式会社制,商品名:ボンドEセット)。然后,介由该环氧系粘接剂将层叠体粘贴在玻璃板上,由此形成了具有平滑地固定在该玻璃板上的层叠体的试样。另外,在实施例63~80和比较例14~22中,分别在蒸煮处理后的层叠体的最外层上涂布环氧系粘接剂(コニシ株式会社制,商品名:ボンドEセット),形成了试样。

[0451] 环氧系粘接剂的固化后,在斜切削装置(ダイプラ・ウインテス株式会社制,商品名:SAICASDN-GS)上设置试样。接着,将具有V字形状前端的金刚石切割刀片安装在斜切削装置上后,在密封层的表面以1mm的宽度间隔形成侧切线。接着,使刀片宽1mm、前角20度、后角10度的金刚石刀以0.05N的载荷与密封层的表面接触后,在水平速度50 μ m/s、垂直速度1 μ m/s的条件下斜切削密封层。此时,首先,切入深度达到55 μ m后,水平切削10mm。接着,在水平速度50 μ m/s、垂直速度1 μ m/s条件下以切入深度1 μ m进行了精切削。观察切削后的露出面,根据需要追加精切削次数,直到得到所需的粘接层的露出面。如上所述,通过纳米压痕法完成了用于测量蒸煮处理后的粘接层硬度的准备工作(即使粘接层露出的准备)。

[0452] 接下来,作为用于通过纳米压痕法测定粘接层硬度的装置,使用了ブルカージャパン株式会社制造的Hysitron TI-Premier(商品名)。另外,作为压头,使用了ブルカージャパン株式会社制造的Berkovich型金刚石压头。然后,将露出了粘接层的试样设置在上述装置上后,在位移控制模式下,设定压入速度:100nm/秒、试验深度:125nm,在常温(25℃)下将压头压入试样。接着,在最大位移保持2秒钟后,以50nm/秒的速度卸载。表面负荷设定为1 μ N,用TriboScan的软件进行了表面修正。测定位置是观察光学显微镜图像,将试样表面、即粘接层的露出面(在露出面上将密封层与基材层之间的距离4等分时,离开密封剂侧1/4的距离的位置)以30 μ m以上的间隔指定30个点,利用纳米压痕法进行测定。粘接层的硬度的计算方法是,首先,预先试验成为标准试样的熔融石英,校正压头与试样的接触深度和接触投影面积的关系。然后,用Oliver-Pharr法分析了相对于卸载时的最大负荷为20~95%区域的卸载曲线,计算出了硬度。实施例45~80及比较例5~24中的粘接层的硬度的测定结果示于以下的表8~14中。

[0453] (透氧度测定)

[0454] 对蒸煮处理后的层叠体进行了透氧度(OTR)的测定。测定是使用透氧率测定装置(Modern Control公司制造,OXTRAN 2/20),在温度30℃、相对湿度70%的条件下进行。OTR的测定方法依据JIS K-7126、B法(等压法)和ASTM D3985-81,OTR的测定值用单位[cc/m²·day·atm]表示。实施例45~80和比较例5~24的OTR的测定结果分别示于下述表8~14中。

[0455] 表8

[0456]

	涂布液	粘接剂	蒸煮处理后 粘接层硬度 (MPa)	OTR	基材热收缩率(%)
实施例45	涂布液 α	粘接剂(a)	0.15	3.0	2.0
实施例46	涂布液 α	粘接剂(b)	0.2	4.0	2.0
实施例47	涂布液 α	粘接剂(c)	0.5	6.0	2.0
实施例48	涂布液 α	粘接剂(d)	0.6	7.0	2.0
实施例49	涂布液 α	粘接剂(e)	0.7	8.0	2.0
实施例50	涂布液 α	粘接剂(f)	0.8	8.5	2.0
比较例5	涂布液 α	粘接剂(g)	0.9	15.0	2.0
比较例6	涂布液 α	粘接剂(h)	1.0	15.0	2.0
比较例7	涂布液 α	粘接剂(i)	1.1	16.0	2.0

[0457] 表9

[0458]

	涂布液	粘接剂	蒸煮处理后 粘接层硬度 (MPa)	OTR	基材热收缩率(%)
实施例51	涂布液 β	粘接剂(a)	0.15	1.0	2.0
实施例52	涂布液 β	粘接剂(b)	0.2	1.0	2.0
实施例53	涂布液 β	粘接剂(c)	0.5	1.5	2.0
实施例54	涂布液 β	粘接剂(d)	0.6	2.0	2.0
实施例55	涂布液 β	粘接剂(e)	0.7	2.5	2.0
实施例56	涂布液 β	粘接剂(f)	0.8	2.5	2.0
比较例8	涂布液 β	粘接剂(g)	0.9	5.0	2.0
比较例9	涂布液 β	粘接剂(h)	1.0	5.5	2.0
比较例10	涂布液 β	粘接剂(i)	1.1	6.0	2.0

[0459] 表110

[0460]

	涂布液	粘接剂	蒸煮处理后 粘接层硬度 (MPa)	OTR	基材热收缩率(%)
实施例57	涂布液 γ	粘接剂(a)	0.15	1.0	2.0
实施例58	涂布液 γ	粘接剂(b)	0.2	1.0	2.0
实施例59	涂布液 γ	粘接剂(c)	0.5	1.5	2.0
实施例60	涂布液 γ	粘接剂(d)	0.6	1.5	2.0
实施例61	涂布液 γ	粘接剂(e)	0.7	2.0	2.0
实施例62	涂布液 γ	粘接剂(f)	0.8	2.5	2.0
比较例11	涂布液 γ	粘接剂(g)	0.9	4.5	2.0
比较例12	涂布液 γ	粘接剂(h)	1.0	4.5	2.0
比较例13	涂布液 γ	粘接剂(i)	1.1	5.0	2.0

[0461] 表11

[0462]

	涂布液	粘接剂	蒸煮处理后 粘接层硬度 (MPa)	OTR	基材热收缩率(%)
实施例63	涂布液 α	粘接剂(a)	0.15	2.5	2.0
实施例64	涂布液 α	粘接剂(b)	0.2	2.5	2.0
实施例65	涂布液 α	粘接剂(c)	0.5	4.0	2.0
实施例66	涂布液 α	粘接剂(d)	0.6	4.5	2.0
实施例67	涂布液 α	粘接剂(e)	0.7	5.0	2.0
实施例68	涂布液 α	粘接剂(f)	0.8	6.0	2.0
比较例14	涂布液 α	粘接剂(g)	0.9	10.0	2.0
比较例15	涂布液 α	粘接剂(h)	1.0	10.5	2.0
比较例16	涂布液 α	粘接剂(i)	1.1	11.0	2.0

[0463] 表12

[0464]

	涂布液	粘接剂	蒸煮处理后 粘接层硬度 (MPa)	OTR	基材热收缩率(%)
实施例69	涂布液 β	粘接剂(a)	0.15	0.8	2.0
实施例70	涂布液 β	粘接剂(b)	0.2	0.8	2.0
实施例71	涂布液 β	粘接剂(c)	0.5	1.0	2.0
实施例72	涂布液 β	粘接剂(d)	0.6	1.5	2.0
实施例73	涂布液 β	粘接剂(e)	0.7	2.0	2.0
实施例74	涂布液 β	粘接剂(f)	0.8	2.0	2.0
比较例17	涂布液 β	粘接剂(g)	0.9	4.0	2.0
比较例18	涂布液 β	粘接剂(h)	1.0	4.0	2.0
比较例19	涂布液 β	粘接剂(i)	1.1	4.5	2.0

[0465] 表13

[0466]

	涂布液	粘接剂	蒸煮处理后 粘接层硬度 (MPa)	OTR	基材热收缩率(%)
实施例75	涂布液 γ	粘接剂(a)	0.15	0.8	2.0
实施例76	涂布液 γ	粘接剂(b)	0.2	0.8	2.0
实施例77	涂布液 γ	粘接剂(c)	0.5	1.0	2.0
实施例78	涂布液 γ	粘接剂(d)	0.6	1.0	2.0
实施例79	涂布液 γ	粘接剂(e)	0.7	1.5	2.0
实施例80	涂布液 γ	粘接剂(f)	0.8	2.0	2.0
比较例20	涂布液 γ	粘接剂(g)	0.9	3.5	2.0
比较例21	涂布液 γ	粘接剂(h)	1.0	4.0	2.0
比较例22	涂布液 γ	粘接剂(i)	1.1	4.0	2.0

[0467] 表114

[0468]

	涂布液	粘接剂	蒸煮处理后 粘接层硬度 (MPa)	OTR	基材热收缩率(%)
比较例23	涂布液 α	粘接剂(a)	0.15	0.2	0.5
比较例24	涂布液 α	粘接剂(g)	0.9	0.5	0.5

[0469] 在表8~14的任一个中,粘接层的硬度越大,透氧度的测定结果越高。但是,根据基材的热收缩率是否为1%以上,透氧度的绝对值有很大差异。具体而言,使用热收缩率为1%以上的基材时,如表8~13所示,粘接层的硬度为0.9MPa以上时的透氧度比粘接剂的硬度为0.8MPa时的透氧度高。此外,粘接层硬度为0.9MPa以上时的透氧度至少为3.5以上。与此对

照,使用热收缩率小于1%的基材时,如表7所示,粘接层的硬度为0.9MPa以上时的透氧度与粘接剂的硬度为0.8MPa时的透氧度的差异可以说是误差程度。

[0470] 在表8~10和表11~13中,与使用了涂布液 α 的实施例和比较例相比,使用了涂布液 β 或涂布液 γ 的实施例和比较例的透氧度更低。另外,与不具有最外层的实施例及比较例相比,具有最外层的实施例及比较例的透氧度更低。

[0471] 符号说明

[0472] 1基材层、2、43蒸镀层、3阻气性被覆层、10a、10b阻气膜、11第一表层、12芯层、13第二表层、20、30包装膜、22外层膜(最外层)、23、50密封层、24、60粘接层、25、60A第二粘接层、35、35A层叠体(包装膜)、40阻隔层(阻气膜)、41基材(基材层)、44阻隔涂层(阻气性被覆层)、70最外层、100包装袋。

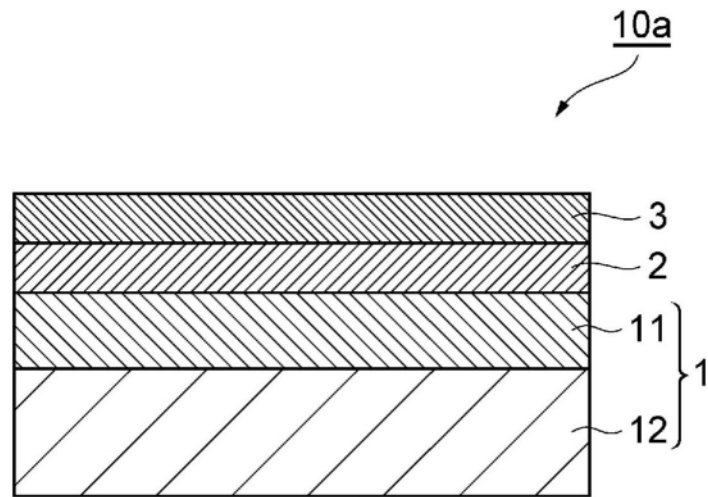


图1

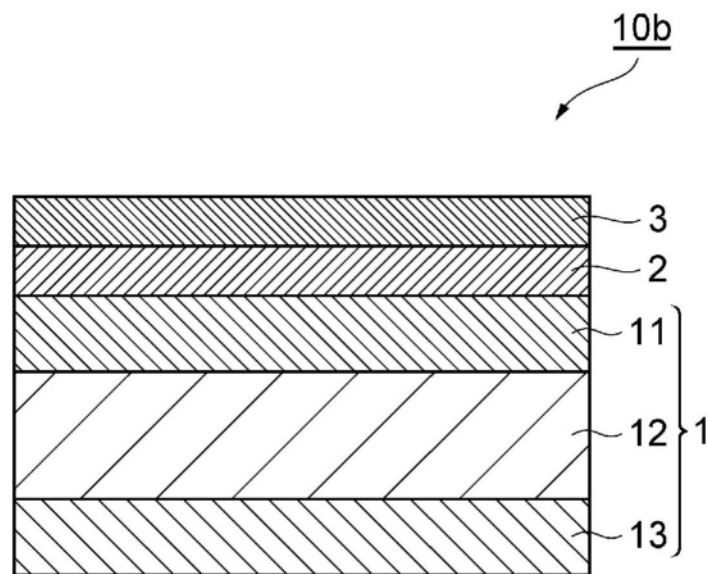


图2

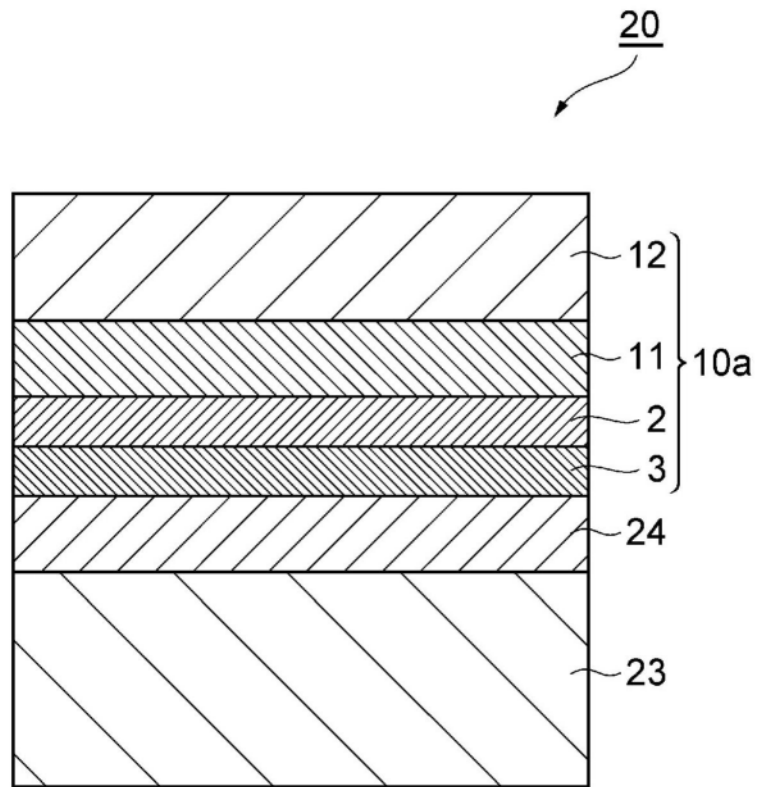


图3

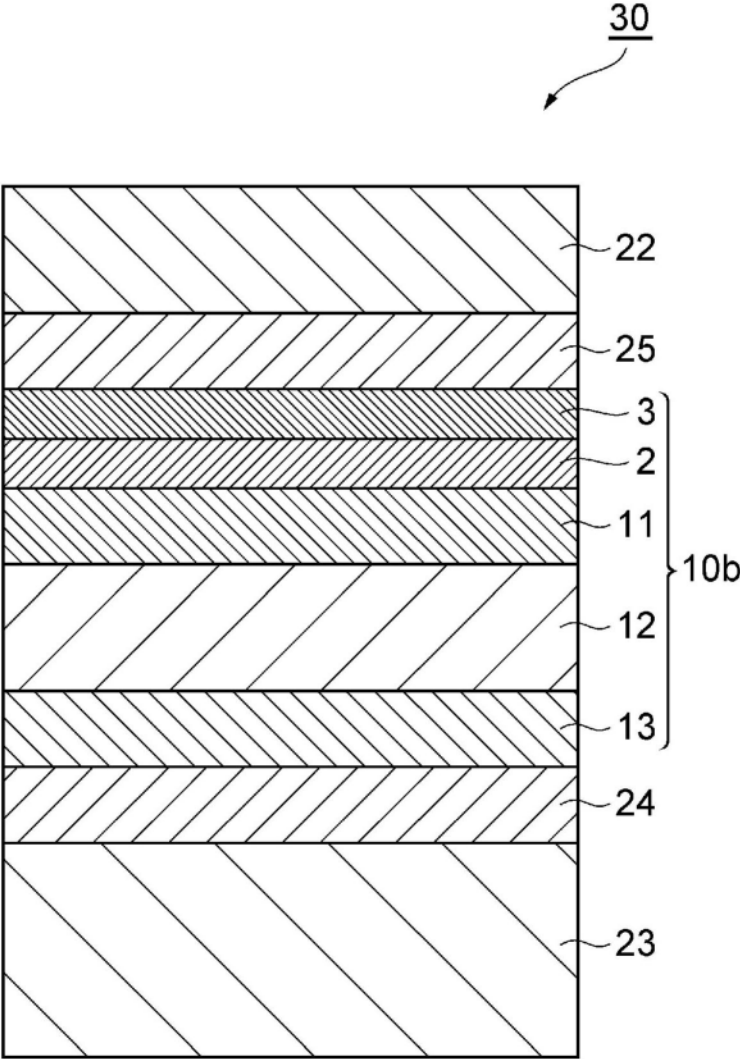
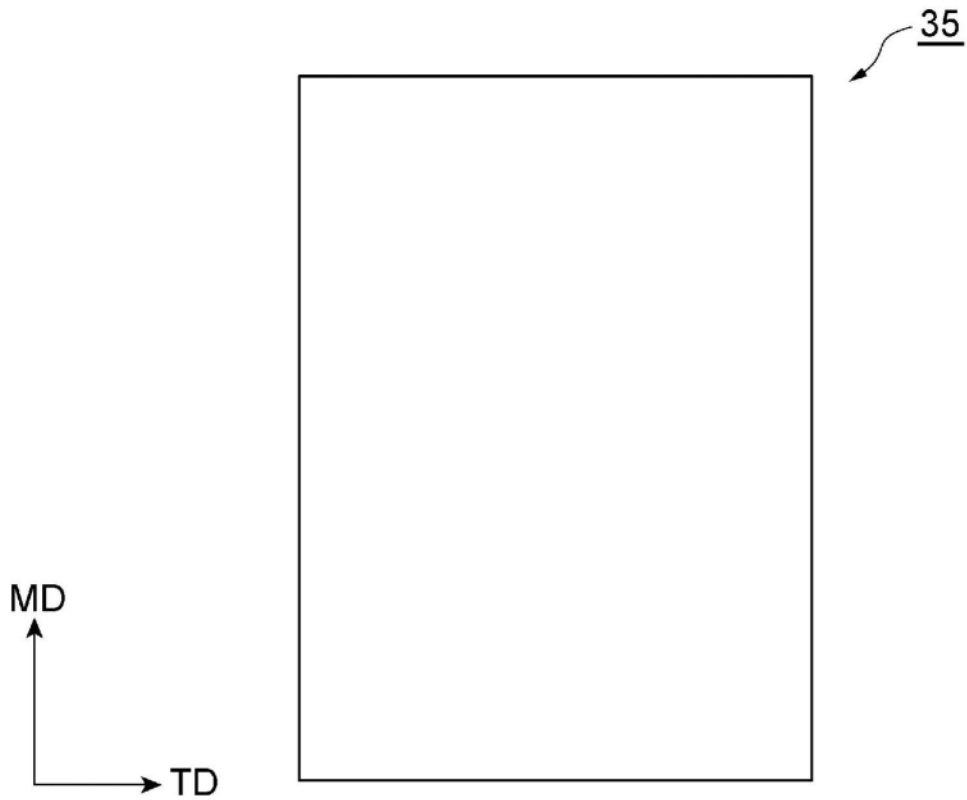


图4

(a)



(b)

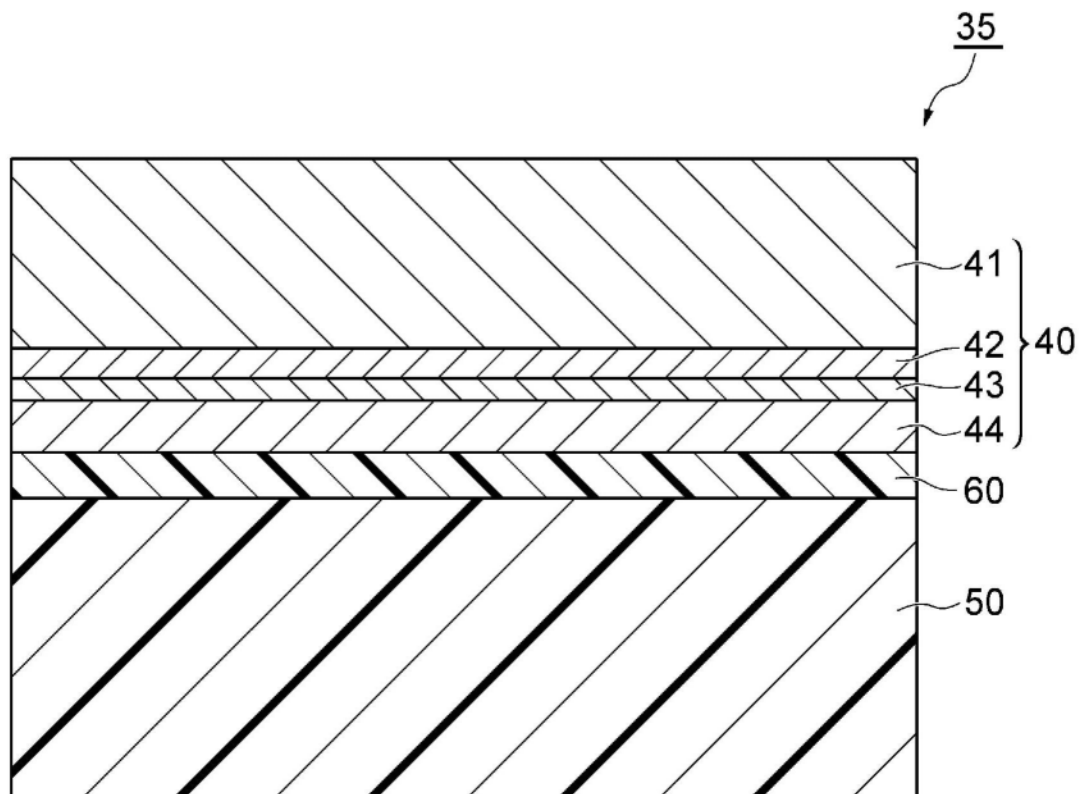


图5

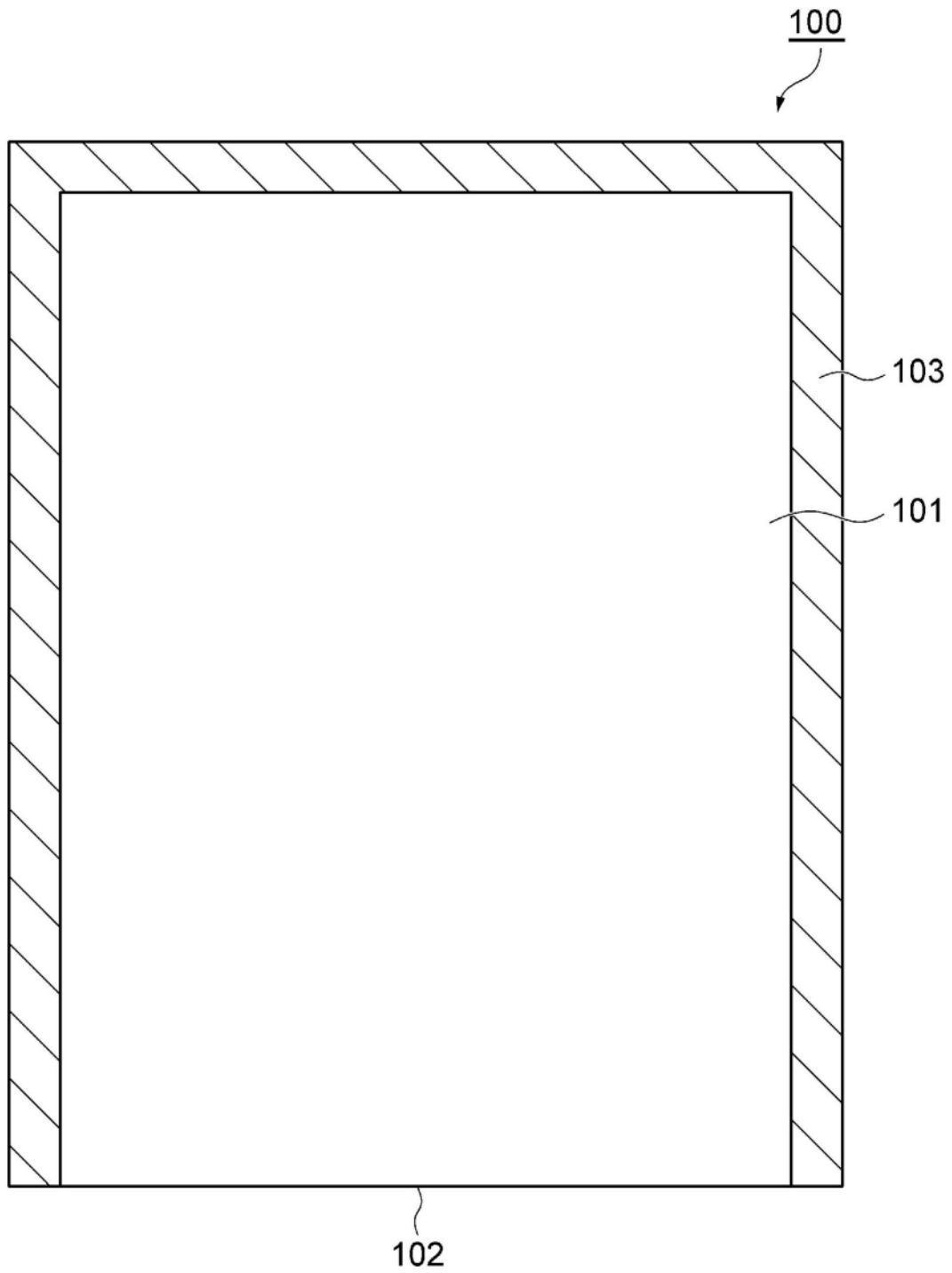


图6

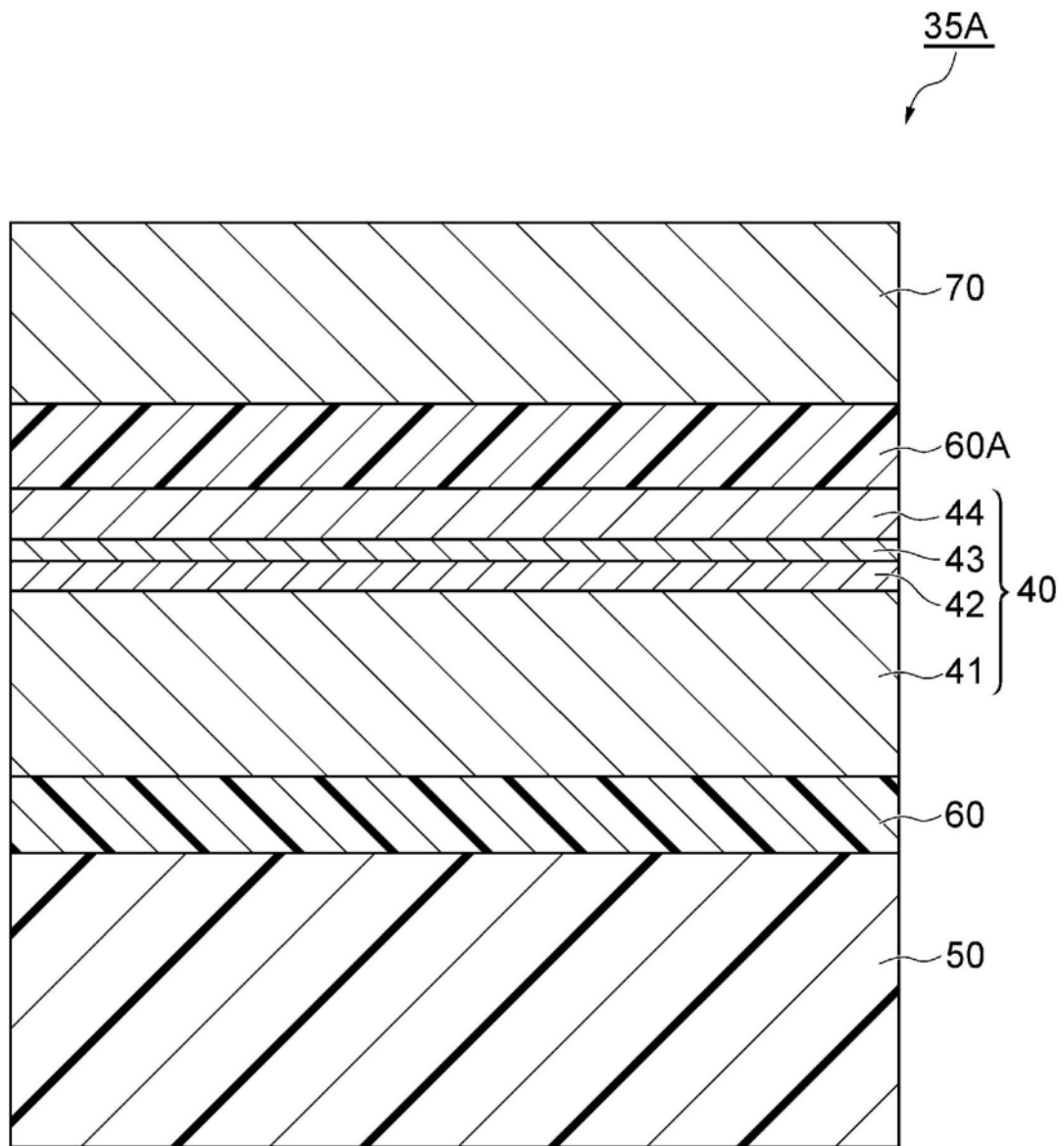


图7

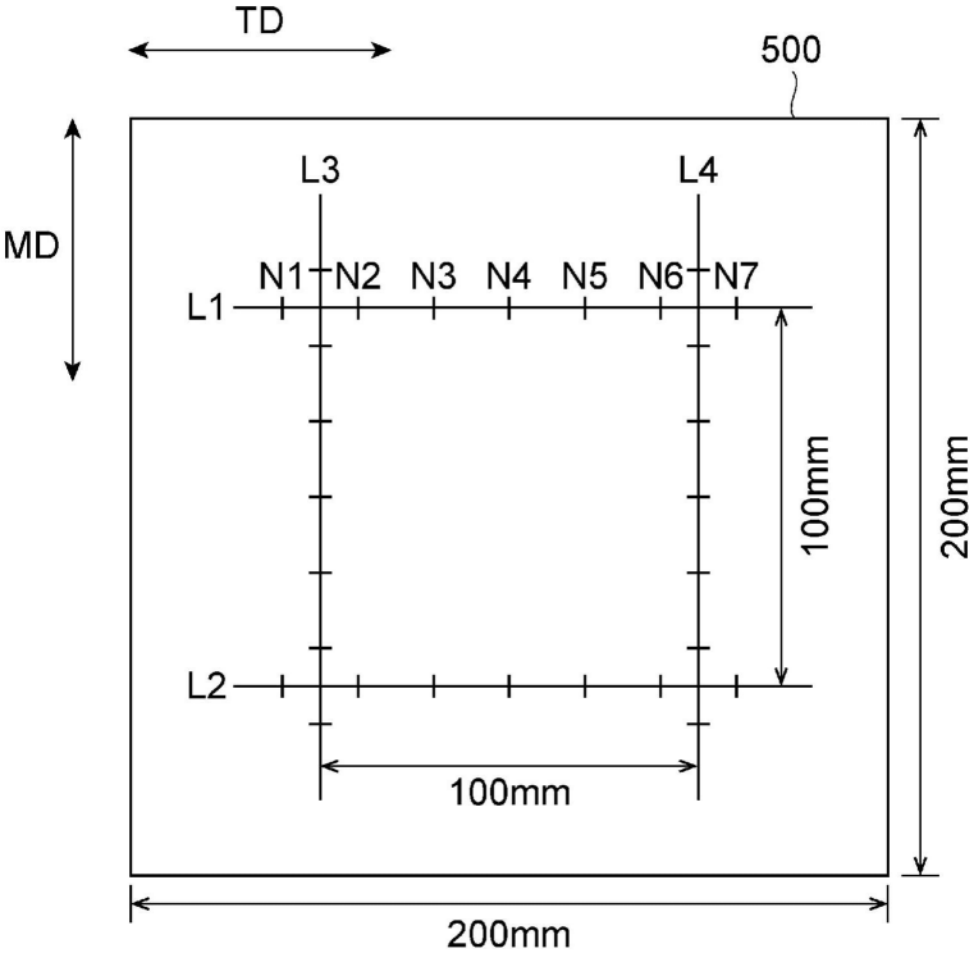


图8