[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 9/00 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103536.6

[45] 授权公告日 2009 年 5 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100488765C

[22] 申请日 2003.11.21
[21] 申请号 200380103536.6
[30] 优先权
[32] 2002.11.22 [33] JP [31] 339115/2002
[86] 国际申请 PCT/JP2003/014935 2003.11.21
[87] 国际公布 WO2004/048081 日 2004.6.10
[85] 进入国家阶段日期 2005.5.18
[73] 专利权人 凸版印刷株式会社
地址 日本东京都
[72] 发明人 田中吏里 佐佐木昇
[56] 参考文献
EP0646611A1 1995.4.5
EP0806450A2 1997.11.12
JP2001-138445A 2001.5.22
JP4-345841A 1992.12.1
JP9-156020A 1997.6.17
JP2001-138445A 2001.5.22
审查员 樊耀峰
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于 辉

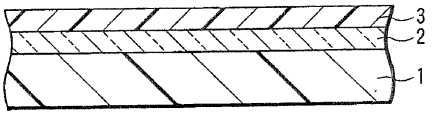
权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

阻气层合薄膜

[57] 摘要

一种阻气层合薄膜，包括树脂基片，及在其上层合的阻气蒸气沉积层和阻气覆盖层，其中阻气覆盖层通过涂布和干燥涂布液形成，所述涂布液包括：$Si(OR^1)_4$或其水解物、$(R^2Si(OR^3)_3)_n$或其水解物（其中 R^1 和 R^3 各自是 CH_3、C_2H_5 或 $C_2H_4OCH_3$；并且 R^2 是有机官能团）和具有羟基的水溶性聚合物。



1、一种阻气层合薄膜，特征在于包括：

树脂基片；

阻气蒸气沉积层，它形成于所述树脂基片上并且主要含有无机化合物，所述无机化合物选自硅、铝、钛、锆、锡和锰的氧化物、氮化物和氟化物以及这些氧化物、氮化物和氟化物的复合物；和

阻气覆盖层，它形成于所述阻气蒸气沉积层上；

其中阻气覆盖层是通过涂布和干燥包括如下组分的涂布液而形成的：

选自通式 $Si(OR^1)_4$...(1)代表的硅化合物及其水解物的材料；

选自通式$(R^2Si(OR^3)_3)_n$...(2)代表的硅化合物及其水解物的材料，

其中 R^1 和 R^3 各自是 CH_3、C_2H_5 或 $C_2H_4OCH_3$；R^2 选自乙烯基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、脲基和异氰酸酯基；并且 n 为 1 或 3；和

具有羟基的水溶性聚合物。

2、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于所述无机化合物是透明的。

3、如权利要求 2 的阻气层合薄膜，特征在于所述无机化合物是氧化铝。

4、如权利要求 3 的阻气层合薄膜，特征在于所述氧化铝选自铝和氧之间的丰度在 Al:O=1:1.5-1:2.0 的范围内的氧化铝。

5、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于通式 $Si(OR^1)_4$...(1)的可水解基团 R^1 是 C_2H_5。

6、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于当 $Si(OR^1)_4$ 以 SiO_2 计算并且当 $R^2Si(OR^3)_3$ 以 $R^2Si(OH)_3$ 计算时，以二者固体物质的总重量为基础，固体物质 $R^2Si(OH)_3$ 在 1-50 重量%的范围内。

7、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于通式$(R^2Si(OR^3)_3)_n$...(2)

是三聚物 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯。

8、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于有机官能团 R^2 是 3-环氧丙氧基丙基或 2-(3,4-环氧基环己基)基团。

9、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于当 $Si(OR^1)_4$ 以 SiO_2 计算并且当 $R^2Si(OR^3)_3$ 以 $R^2Si(OH)_3$ 计算时，以重量计的固体物质的混合比，即 $SiO_2/(R^2Si(OH)_3$+水溶性聚合物)在 100/100-100/30 的范围内。

10、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于在所述树脂基片和阻气蒸气沉积层之间插入包括丙烯酸多元醇、异氰酸酯和硅烷偶联剂的底漆层。

11、如权利要求 1 的阻气层合薄膜，特征在于在阻气覆盖层上还沉积一热封层。

阻气层合薄膜

技术领域

本发明涉及一种阻气层合薄膜，它可用作包装材料，用于食品以及诸如药品和电子物品等非食品的领域，具体地说，本发明涉及一种阻气层合薄膜，它具有优异的阻气性，能够防止大气中的氧气或水蒸气进入包装内，由此能够抑制包装的内容物的变质或变性。

背景技术

为了抑制包装的内容物变性并因此保持内容物的功能和性能，要求用于包装食品和诸如药品和电子物品等非食品的包装材料能够防止气体如氧气、水蒸气和其它类型的气体通过包装材料渗透并引起包装的内容物变性。因此，要求包装材料具有足够的阻气性以阻挡这些气体渗透。

为此，通常主要使用如下材料作为阻气层：由聚乙烯醇/乙烯乙烯基共聚物、聚偏二氯乙烯、聚丙烯腈等制成的树脂薄膜；具有树脂涂层的涂布塑料薄膜；或者由例如铝制成的金属箔或由例如铝形成的金属化薄膜。

至于树脂薄膜的具体实例，例如日本专利号 2556940 公开了一种包括树脂物质和覆盖层的层合薄膜，覆盖层是通过溶胶-凝胶法将包括如下的组合物缩聚获得的：烷氧基硅烷如 $Si(O\text{-}CH_3)_4$、硅烷偶联剂如环氧硅烷和聚乙烯醇。由于这种覆盖层是通过氢键形成的，因此该覆盖层与水接触容易溶胀和溶解。因此，在例如沸腾或蒸馏处理等苛刻条件下，该覆盖层的阻气性容易退化。

另一方面，在为金属箔和金属化薄膜的情况下，尽管它们具有优

异的阻气性，但是伴随有一些问题：不能通过包装材料肉眼识别包装的内容物，在检测包装的内容物时不能使用金属检测器，并且在处理它们时要求以不能燃烧的物质处理。另外，在为阻气树脂薄膜和具有阻气树脂涂层的薄膜的情况下，它们很大程度上依赖于温度和湿度，这样它们不能保持足够的阻气性。而且，在为偏二氯乙烯和聚丙烯腈用作阻气树脂的情况下，在处理或焚化时它们可能成为有害物质源。

由于前述问题，例如在日本专利号 2790054 中提出了一种由层合物形成的阻气包装材料，所述层合物包括由无机化合物的蒸气沉积层构成的第一层；和由阻气覆盖层构成的第二层，所述阻气覆盖层可以由如下方法获得：将包括(1)水溶性聚合物和(2)I)金属醇盐或金属醇盐水解物中至少一种，或者 II)含有氯化锡的水溶液或水/醇混合溶液作为主要组分的涂布剂涂敷并加热干燥获得阻气覆盖层。该阻气包装材料具有优异的阻气性，防水性和防潮性，并且或多或少耐热。然而，由于阻气包装材料的第二层是由金属醇盐水解物和具有羟基的水溶性聚合物之间的氢键形成的，当将该阻气包装材料用作需要经过沸腾处理或者蒸馏处理的包装材料时，该覆盖层会溶胀，造成阻气性降低的问题。即使阻气性的降低度小，这种包装材料也不适合用作对阻气性要求非常高的包装材料，例如在为输液用的主要包装的情况下。

发明内容

为了解决现有技术的上述问题提供了本发明，因此，本发明的一个目的是提供一种薄膜，它具有优异的透明度，通过肉眼能够识别包装的内容物，能够承受金属检测器的作用，在高温高湿下具有优异的阻气性，可以用作沸腾或蒸馏处理用的包装材料，并且作为包装材料能够不需要使用对环境有害的物质就能呈现最佳阻气性。

本发明的阻气层合薄膜包括树脂基片；在该树脂基片上形成的并且主要含有无机化合物的阻气蒸气沉积层；和在阻气蒸气沉积层上形

成的阻气覆盖层；其中阻气覆盖层通过涂布、加热和干燥涂布液而形成，所述涂布液包括：选自通式 $Si(OR^1)_4$...(1)代表的硅化合物和其水解物中的材料；选自通式$(R^2Si(OR^3)_3)_n$...(2)代表的硅化合物和其水解物中的材料(其中 R^1 和 R^3 各自是 CH_3、C_2H_5 或 $C_2H_4OCH_3$；并且 R^2 是有机官能团)；和具有羟基的水溶性聚合物。

附图说明

图 1 是描述本发明的阻气层合薄膜的一个实例的横截面图；

图 2 是描述本发明的阻气层合薄膜的另一实例的横截面图；

图 3 是描述使用本发明的阻气层合薄膜制备的包装材料的一个实例的横截面图；

图 4 是描述使用本发明的阻气层合薄膜制备的包装材料的另一实例的横截面图；

具体实施方式

本发明的阻气层合薄膜包括具有一对主表面的树脂基片，至少一个主表面沉积有一层合物，所述层合物包括一含有无机化合物的阻气蒸气沉积层和一阻气覆盖层，其中阻气覆盖层是通过涂布、加热和干燥包括如下组分的涂布液形成的：

i）至少一种选自通式 $Si(OR^1)_4$...(1)代表的硅化合物和其水解物中的材料；

ii）至少一种选自通式$(R^2Si(OR^3)_3)_n$...(2)代表的硅化合物和其水解物中的材料(其中 R^1 和 R^3 各自是 CH_3、C_2H_5 或 $C_2H_4OCH_3$；并且 R^2 是有机官能团)；和

iii）具有羟基的水溶性聚合物。

根据本发明，由于阻气覆盖层由这三种组分构成，因此它能足够不被溶解。由于通式(2)中的$(R^2Si(OR^3)_3)$能够通过其水解与通式(1)中

的 $Si(OR^1)_4$ 形成氢键，并且也能够与水溶性聚合物形成氢键，因此可以抑制该阻气层内产生孔。另一方面，由于有机官能团能够产生网络，可以防止由于在对该氢键引入水时产生的水溶性聚合物的溶胀，因此可以大大强化薄膜的防水性。

应注意到“阻气层中的孔”是指在薄膜没有形成紧密网络下气体可以容易通过的部分。

而且，由于在基片上形成阻气覆盖层和阻气蒸气沉积层，因此可以获得优异的阻气性。另外，根据本发明，即使在基片和无机蒸气沉积层之间没有插入粘合涂布层或所谓的底漆层或特定处理层，也可以防止氧渗透性和层合强度的降低，甚至是在煮沸杀菌处理或蒸馏杀菌处理之后。此外，根据本发明，可以提供一种层合薄膜，它能够基本上防止蒸气沉积层从基片的剥离，可以低成本地生产，并且实用性优异。

图 1 显示了本发明的阻气层合薄膜的一个实例的横截面图。

如图 1 所示，该阻气层合薄膜是这样构造的，它包括树脂基片，在其上层合有例如通过沉积氧化铝获得的透明阻气蒸气沉积层 2 和阻气覆盖层 3，所述阻气覆盖层 3 是通过涂布和干燥包括前述三种组分，即 i)、ii)和 iii)的涂布液获得的。

由于是将阻气蒸气沉积层 2 和阻气覆盖层 3 一个接一个地层合在基片 1 上，因此可以获得优异的阻气性。

图 2 显示了本发明的阻气层合薄膜的一个实例的横截面图。如图 2 所示，该层合薄膜与图 1 所示的层合薄膜具有相同的形成结构，只是在树脂基片 1 和阻气蒸气沉积层 2 之间插入例如包括丙烯酸多元醇、异氰酸酯和硅烷偶联剂的底漆层 4。

通过提供该底漆层 4 可以在树脂基片 1 和阻气蒸气沉积层 2 之间获得稳定且高的粘性。

而且，在图 1 和 2 所示的层合薄膜中，可以在阻气覆盖层 3 的表

面上层合一热封层，由此可以获得一种具有实用性和优异的性能的层合薄膜作为包装材料。

通式(1)中的 R^1 可以任选选自 CH_3、C_2H_5 和 $C_2H_4OCH_3$ 代表的那些。其中，更优选使用在四乙氧基硅烷水解之后在含水溶剂中相对稳定的那些。

金属醇盐在其水解之后允许缩合，因此形成陶瓷薄膜。然而，由于金属氧化物硬并且在缩合时因体积收缩引起的应力其易于裂开，因此很难形成薄、透明且均匀的缩合的薄膜。然而，通过加入聚合物，可以防止裂缝产生的柔性结构的薄膜。然而，即使通过加入聚合物可以形成肉眼可见为均匀的薄膜，通常显微镜下可以看到硅或金属氧化物从聚合物部分分离，由此导致阻气性降低。

通过向金属醇盐中加入聚合物，可以形成防止裂缝产生的柔性结构的薄膜。然而，即使通过加入聚合物可以形成肉眼可见为均匀的薄膜，当在显微镜下观察时，经常看到金属氧化物从聚合物部分分离，因此当将该薄膜用作阻气包装材料时经常在该阻挡层内产生孔。因此，建议加入具有羟基的聚合物，以便能够利用聚合物的羟基与金属醇盐水解物的羟基之间的强氢键来足够分散当金属氧化物缩合时存在于聚合物中的金属氧化物，因此可以获得接近陶瓷的高的阻气性。而且，当将该薄膜叠加到无机化合物的蒸气沉积层上时，与由这些层之一构成的单层获得的层合物相比，可以获得呈现高得多的阻气性、防水性和防潮性的层合物。然而，由于包含金属醇盐或其水解物和具有羟基的水溶性聚合物的阻气覆盖层是通过氢键形成的，因此当它与水接触时易于溶胀和溶解。即使由覆盖层与蒸气沉积层的层合结构可以有预期的协同效果，在例如煮沸或蒸馏处理等苛刻条件下其阻气性也易于降低。

然而，根据本发明，使用前述通式(2)代表的化合物可以防止前述的溶胀。

在通式(2)中，有机官能团(R^2)应优选由非水官能团如乙烯基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、脲基、异氰酸酯基等构成。由于该非水官能团的官能团是疏水的，因此可以进一步强化防水性。

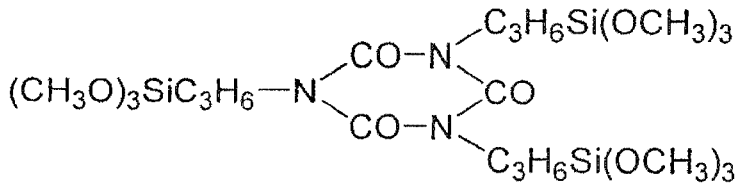
当通式(2)代表的化合物是聚合物时，应优选三聚物。更优选，它应是 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯，它可以由通式：$(NCO\text{-}R^4Si(OR^3)_3)_3$ (其中 R^4 是$(CH_2)_n$，n 是 1 或更大)表示。该化合物是 3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷的缩合产物。

尽管该 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯的异氰脲酸酯部分没有化学反应性，但是已知该异氰脲酸酯部分具有与由于异氰脲酸酯部分的极性的反应类似的性能。通常，已知在粘合剂中以与 3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷相同的方式加入该 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯作为粘合改进剂。因此，当该 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯加入到具有 $Si(OR^1)_4$ 和羟基的水溶性聚合物中时，可以防止阻气层合薄膜因氢键经水溶胀，因此可以提高该层的防水性。由于 3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷具有高度反应性并且在液体中稳定性低，即使该异氰脲酸酯部分因其极性不溶于水，其也可以容易地分散到含水液体中，因此可以稳定地保持液体粘性。而且，该 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯的防水性几乎与 3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷的相同。另外，该异氰脲酸酯部分不仅防水而且因其极性可用于抑制具有 $Si(OR^1)_4$ 和羟基的水溶性聚合物在该阻挡层中形成孔。

该 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯可以通过热缩合 3-异氰酸酯丙基烷氧基硅烷来制得，因此它可以包括用作原料的 3-异氰酸酯烷基烷氧基硅烷。包含该原料不会带来任何问题。该 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯的一个更优选的实例是 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯，并且该 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯的一个最优选的实例是具有如下结

构(3)的 1,3,5-三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

结构(3)



该甲氧基的水解速度快并且含有丙基的该物质可以相对低的成本获得，因此具有前述结构式(3)的化合物从实用角度是有益的。

而且，对于通式(2)的有机官能团 R^2，可以优选使用 3-环氧丙氧基丙基或 2-(3,4-环氧基环己基)基团。由于这些有机官能团能够通过水解与通式(1)的 $Si(OR^1)_4$ 和水溶性聚合物形成氢键，因此可以抑制该阻挡层中孔的产生并提高防水性，且不会不利地影响该阻气层的阻气性。

然而，前述环氧基硅烷化合物中一些可能是诱变化合物。而且，当有机官能团(R^2)是乙烯基和甲基丙烯酰氧基时，可能需要紫外线或电子束照射，由于安装规模或加工步骤增加，因此经常导致生产成本增加。当有机官能团(R^2)是脲基时，引起特定溶胀的问题。而且，当有机官能团(R^2)是异氰酸酯基时，反应性太高，因此贮藏稳定周期缩短。鉴于这些问题，似乎更优选使用 1,3,5-三(3-三烷氧基甲硅烷基烷基)异氰脲酸酯作为本发明的前述组分 ii)。

用于本发明的基片是由树脂材料形成的，更优选由透明树脂材料形成。这种树脂材料的具体实例例如包括，例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯薄膜；例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃薄膜；聚苯乙烯薄膜；例如 66-尼龙等聚酰胺薄膜；聚碳酸酯薄膜；聚丙烯腈薄膜；和例如聚酰亚胺等薄膜的工程塑料薄膜。这些树脂材料可以是取向材料或非取向材料，并且应优选选自机械强度和尺寸稳定性优异的那些。先将这些树脂材料加工成薄膜状构型，然后将它们用作基片。尤其，更优选使用这些树脂材料作为任选双轴拉伸

过的取向薄膜。而且，当这些材料用作包装材料时，应更优选使用聚酰胺薄膜和聚酯薄膜，当考虑成本、防水性、填充性、美学性能和可处理性时最优选聚酯薄膜。

至于基片的厚度，尽管没有特别的限制，但是从实用角度，其厚度应优选限定在 3-200 μm 的范围内，当考虑用作包装材料的适宜性及其加工性时更优选在 6-30 μm 的范围内。

如果需要的话，可以向该基片的表面涂敷各种已知的添加剂或稳定剂如防静电剂、增塑剂、润滑剂和抗氧化剂。

为了提高粘性，基片的表面可以经过预处理如电晕处理、等离子体处理、臭氧处理等等。而且，基片的表面可以经过化学处理、溶剂处理等等。特别是，为了提高基片的表面与其上叠加的无机化合物的蒸气沉积层之间的粘性，优选等离子体处理。

至于用于形成蒸气沉积层的无机化合物，例如可以使用硅、铝、钛、锆、锡和锰的氧化物、氮化物和氟化物以及这些氧化物、氮化物和氟化物的复合物。

该蒸气沉积层可以通过真空处理例如真空淀积法、溅射法、等离子体蒸气相生长法等等形成。特别地，由于氧化铝无色并且透明，在煮沸/蒸馏处理时防水性优异，并且适合用于各种领域应用，因此更优选使用氧化铝。

在该氧化铝中，铝(Al)和氧(O)之间的丰度应优选在 Al:O=1:1.5-1:2.0 的范围内。

氧化铝蒸气沉积层例如可以通过反应沉积、反应溅射或反应离子镀形成，其中使用铝作为蒸发源在有包括氧气、二氧化碳气体和惰性气体的混合气体存在的情况下形成薄膜。此时，当铝与氧反应时，由于反应产物化学计量地应是 Al_2O_3，因此希望铝和氧之比(Al:O)为 1:1.5。然而，根据沉积法的类型，允许铝可以部分地以原样存在，或者可以以过氧化铝存在。因此，由使用 X-射线光电子分光光谱分析

仪(ESCA)测定蒸气沉积层中的元素的丰度时，铝和氧之间的丰度不一定是 Al:O=1:1.5。一般说来，当氧的比例较小并且铝的比例大于 Al:O=1:1.5 时，可以获得高密度的薄膜，因此阻气性优异。然而，所得的沉积薄膜可能为黑色，因此透光量趋于变小。相反，当氧的比例较大并且铝的比例小于 Al:O=1:1.5 时，获得低密度的薄膜，因此阻气性差，但是透光量以及透明度高。

由于通过将该蒸气沉积层与下面解释的阻气覆盖层 3 组合而获得本发明的适用于煮沸和蒸馏杀菌处理的阻气层合薄膜，因此铝和氧之间的丰度应优选是 Al:O=1:1.5–2.0。

尽管蒸气沉积层的厚度由于或多或少取决于阻气覆盖层的厚度而不同，但是应优选在几十埃到 5000 埃的范围内。然而，如果蒸气沉积层的厚度是 50 埃或更小，所得薄膜将产生连续性的问题。另一方面，如果蒸气沉积层的厚度超过 3000 埃，在蒸气沉积层内趋于产生裂缝并且所得蒸气沉积层的柔性降低。因此，蒸气沉积层的厚度应优选限定在 50-3000 埃的范围内。

通过在基片和蒸气沉积层之间提供底漆层，可以获得均匀性和阻气性优异的无机化合物的蒸气沉积层。而且，优选提供该底漆层，以便恒定地保证不会受到蒸气沉积层的组成或者铝与氧之间的丰度的影响的优异的粘性。

至于底漆层的材料，可以使用主要含有选自如下物质的材料：由选自丙烯酸多元醇、聚乙烯醇缩醛、polystil 多元醇、聚氨酯多元醇等的多元醇与异氰酸酯化合物之间的双液相反应获得的有机聚合物；由聚异氰酸酯化合物和水之间的反应获得的含尿烷键的有机化合物；聚乙烯亚胺或其衍生物；聚烯烃基乳液；聚酰亚胺；蜜胺；苯酚；或无机二氧化硅例如有机改性的胶体二氧化硅；和有机硅烷化合物例如硅烷偶联剂或其水解物。特别是，优选使用由丙烯酸多元醇、异氰酸酯化合物和硅烷偶联剂组成的化合物的组合。当使用由该组合组成的

底漆层时，在基片和蒸气沉积层之间可以获得稳定且更优异的粘性。

通常，应优选进行底漆层的涂布，并且干燥之后底漆层的厚度在0.005-5μm 的范围内，更优选 0.01-1μm。如果底漆层的厚度小于0.01μm，鉴于目前涂布技术，可能难以获得均匀的薄膜。另一方面，如果底漆层的厚度增加至超过 1μm，也是不经济的。

如果 $Si(OR^1)_4$ 以 SiO_2 计算，$R^2Si(OR^3)_3$ 以 $R^2Si(OH)_3$ 计算，以固体物质的总重量为基础，固体物质 $R^2Si(OH)_3$ 应优选在 1-50 重量%的范围内。如果固体物质 $R^2Si(OH)_3$ 在上述范围内，那么可以获得防水性优异的阻气覆盖层，并且即使阻气覆盖层经受苛刻处理例如煮沸和蒸馏杀菌处理其防水性也不会降低。如果固体物质 $R^2Si(OH)_3$ 的比例小于 1 重量%，那么阻气覆盖层的防水性变差。如果固体物质 $R^2Si(OH)_3$ 的比例超过 50 重量%，那么在阻气覆盖层中官能团将转变成孔，因此可能降低该阻气覆盖层的阻气性。为了保证足够的防水性以经受煮沸和蒸馏杀菌处理并进一步提高阻气覆盖层的阻气性，以固体物质的总重量为基础，固体物质 $R^2Si(OH)_3$ 应在 5-30 重量%的范围内。

当 $Si(OR^1)_4$ 以 SiO_2 计算，$R^2Si(OR^3)_3$ 以 $R^2Si(OH)_3$ 计算时，只要以重量计的固体物质的混合比，即 $SiO_2/(R^2Si(OH)_3$/水溶性聚合物)，在 100/100-100/30 的范围内，那么可以提供能经受煮沸和蒸馏杀菌处理的防水性优异并且阻气性优异的阻气覆盖层，同时，当将其用作包装材料时可以提供柔性足够高的阻气覆盖层。

至于本发明的阻气覆盖层中包含的具有羟基的水溶性聚合物，应优选使用聚乙烯醇、淀粉和纤维素。特别是，当在本发明的涂布剂中使用聚乙烯醇(本文后面简称为 PVA)时，可以获得最优选的阻气性。这是由于 PVA 是在单体单元中含有最大量羟基的聚合物，因此它可以与已水解过的金属醇盐的羟基之间提供非常强的氢键。这里，PVA 指通常可以通过皂化聚乙酸乙烯酯获得的那些，从而 PVA 的范围不

仅包括保留有几十个百分数的乙酸酯基团的所谓的部分皂化的 PVA，而且包括仅保留有几个百分数的乙酸酯基团的完全皂化的 PVA，至于 PVA 的分子量，尽管已知有从 300 到几千不同的聚合度，但是可以使用它们中任意的。然而，通常优选使用皂化和聚合度相对高的高分子量的 PVA，这是由于这种 PVA 具有优异的防水性。

至于 $Si(OR^1)_4$ 的水解方法，广泛已知可以使用酸性或碱性催化剂、醇和水进行。然而，更优选使用酸水解，这是由于它可以容易控制。在这种情况下，为了进一步控制水解，可以另外使用通常已知的催化剂，例如氯化锡、乙酰基丙酮酸酯，等等。

至于涂布液的混合方式，在不降低本发明的效果的情况下可以任意顺序将水解过的 $Si(OR^1)_4$、具有羟基的水溶性聚合物和 $R^2Si(OR^3)_3$ 混合。如果即使在其混合之后 $R^2Si(OR^3)_3$ 也不分散于涂布液中并且以油性颗粒的形式存在，那么应优选将 $R^2Si(OR^3)_3$ 进行水解，由此能够使 $R^2Si(OR^3)_3$ 细分散于涂布液中。考虑到实现 SiO_2 的细分散并提高 $Si(OR^1)_4$ 的水解效率，优选将 $Si(OR^1)_4$ 和 $R^2Si(OR^3)_3$ 分别水解，然后将它们加入到水溶性聚合物中。

只要涂布液的阻气性和防水性不受到防碍，为了形成阻气覆盖层，同时考虑到阻气覆盖层与油墨和粘合剂的粘性、可湿润性，及防止因收缩而引起的裂开，可以向涂布液中加入各种添加剂例如异氰酸酯化合物、胶体二氧化硅、粘土矿物如蒙脱石、稳定剂、着色剂、粘性改进剂等等。

尽管对干燥之后的阻气覆盖层的厚度没有任何特别的限制，但是阻气覆盖层的厚度应优选在 0.01-50μm 的范围内，这是由于如果该厚度增加至超过 50μm，那么很有可能产生裂缝。

至于阻气覆盖层 3 的形成方法，可以使用普通涂布方法。例如，可以使用浸泡法、辊涂、凹版涂布、逆涂布、气刀涂布、逗号涂布(comma coating)、模涂、网板印刷法、喷涂、凹版胶印法，等等。使

用这些方法的任一，可以在蒸气沉积层上形成阻气覆盖层 3。

至于阻气覆盖层的干燥方法，可以使用能够对阻气覆盖层加热除去水分子的任一方法，例如热风干燥、热辊干燥、高频辐射、红外线照射、紫外线照射，等等，这些方法可以两种或多种任意组合使用。

当在本发明的阻气覆盖层上形成热封层时，可以提供高度实用的包装材料。在形成袋状包装的情形下，该热封层经常用于粘合部分，并且可以通过使用例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸酯共聚物和这些树脂的金属交联物质形成。尽管可以根据所需目的任意选择该热封层的厚度，但是通常可以在 15-200μm 的范围内。而且，根据包装的构造，该热封层可以提供于基片侧。

至于热封层的形成方法，可以使用已知的层合方法，例如使用双液相固化型氨基甲酸酯粘合剂将由上述树脂中任一种组成的膜状材料粘合在一起的干层合法、使用无溶剂粘合剂的的无溶剂干层合法、将上述树脂中任一种热熔融并以片状挤出然后结合在一起的挤出层合法，等等。

可以在热封层和阻气覆盖层之间插入一由取向尼龙、取向聚酯、取向聚丙烯等组成的松弛层。通过提供该松弛层可以进一步强化层合薄膜的防针孔性、抗震性和耐热性。

如果需要的话，可以在阻气覆盖层上层合一印刷层。或者，可以通过粘合剂层合多种树脂。另外，这些印刷层、热封层、伴随有粘合剂的多种树脂也可以涂敷到与阻气覆盖层相对的基片的反面。

接下来，参照具体实施例更详细地描述本发明的阻气层合物。

实施例 1-8

使用厚度为 12μm 且经过电晕处理表面的双轴取向的

PET(P60;Toray Co., Ltd.)作为基片，使用铝蒸发源通过电子束加热系统在电晕处理表面上热沉积铝。在这种情况下，调整铝的蒸发同时加入氧气，以获得预定的薄膜组成，由此形成厚度为 150 埃的氧化铝蒸气沉积层。使用 X-射线光电子分光光谱分析仪(ESCA)(JPS-90SXV; Nippon Denshi Co., Ltd.)并按照 Depth Profiling 法用氩气蚀刻测定包括铝和氧的氧化铝蒸气沉积层的薄膜组成，由此调整并获得如下的薄膜组成。

实施例 1-5、8，比较例； Al:O=1:1.8

实施例 6； Al:O=1:1.0

实施例 7； Al:O=1:2.2

将按照如下方法调整的涂布液(A)-(E)以如下比例混合制备涂布液。然后，使用棒涂器，将这些涂布液分别涂布到一个上述氧化铝蒸气沉积层的上表面，使用干燥装置于 120℃的温度下干燥 1 分钟，从而形成厚度为约 0.3μm 的阻气覆盖层，由此获得具有与图 1 所示相同结构的阻气层合薄膜。

阻气覆盖层的溶液：

(A)：含有 5%(重量比，以 SiO_2 计算)固体物质的水解溶液，由如下方法获得：将 17.9g 四乙氧基硅烷($Si(OC_2H_5)_4$，本文后面称之为 TEOS)、10g 甲醇和 72.1g 盐酸(0.1N)混合在一起并搅拌 30 分钟进行水解。

(B)：5%(重量比)的聚乙烯醇，和水/甲醇=95/5(重量比)的水溶液。

(C)：含有 5%(重量比，以 $R^2Si(OH)_3$ 计算)固体物质的水解溶液，由如下方法获得：将盐酸(0.1N)逐渐加入到β-(3,4-环氧基环己基)三甲氧基硅烷和异丙醇(IPA 溶液)中并搅拌 30 分钟进行水解，之后使用水/IPA=1/1 的溶液进行水解。

(D)：含有 5%(重量比，以 $R^2Si(OH)_3$ 计算)固体物质的水解溶液，

由如下方法获得：将盐酸(0.1N)逐渐加入到γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 IPA 溶液中并搅拌 30 分钟进行水解，之后使用水/IPA=1/1 的溶液进行水解。

(E)：含有 5%(重量比，以 $R^2Si(OH)_3$ 计算)固体物质的溶液，它是将 1,3,5-三(3-甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯用水/IPA=1/1 的溶液稀释获得的。

(F)：含有 5%(重量比，以 $R^2Si(OH)_3$ 计算)固体物质的水解溶液，由如下方法获得：将盐酸(0.1N)逐渐加入到乙烯基三甲氧基硅烷和 IPA 溶液中并搅拌 30 分钟进行水解，之后使用水/IPA=1/1 的溶液进行水解。

阻气覆盖层的涂布液中组分的混合比：

A：TEOS 的 SiO_2 固体物质(还原值)

B：PVA 固体物质

C：β-(3,4-环氧基环己基)三甲氧基硅烷的 $R^2Si(OH)_3$ 固体物质(还原值)

D：γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的 $R^2Si(OH)_3$ 固体物质(还原值)

E：1,3,5-三(3-甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯的 $R^2Si(OH)_3$ 固体物质(还原值)

F：乙烯基三甲氧基硅烷的 $R^2Si(OH)_3$ 固体物质(还原值)

混合比都是以固体物质的重量比为基础。

实施例 1、6 和 7---A/B/C=70/20/10

实施例 2----------A/B/D=70/20/10

实施例 3----------A/B/F=70/20/10

实施例 4----------A/B/C=20/20/60

实施例 5----------A/B/C=90/5/5

实施例 8----------A/B/E=100/20/10

比较例 1----------A/B/C=70/30/0

使用层合器和聚氨酯基粘合剂(A515/A50; Takeda Yakuhin Industries Co., Ltd.)，将厚度为 15μm 的取向尼龙(ONMB-RT; Yunichika Co., Ltd.)层合在由此获得的阻气层合薄膜的阻气覆盖层上。然后，使用聚氨酯基粘合剂(A515/A50; Takeda Yakuhin Industries Co., Ltd.)，将厚度为 70μm 的非取向聚丙烯(热封层) (RXC-18; Tocelo Co., Ltd.)层合在该取向尼龙上，制得如图 3 所示的包装薄膜。

如图 3 所示，将氧化铝蒸气沉积层 2、阻气覆盖层 3、具有粘合底层(未显示)的取向尼龙层 5 和具有粘合底层(未显示)的热封层 6，以该所述顺序将它们层合在基片 1 的表面上，构成由此获得的包装薄膜。

使用由此制备的包装薄膜，制备四边密封的袋。然后，将该袋填充水作为内容物。之后，该袋在 121℃下经过 30 分钟的蒸馏杀菌处理，在温度 30℃和 70%相对湿度的环境下使用氧透过率测定装置(OXTRAN-2/20; Modern Control Co., Ltd.)测定蒸馏处理之前和之后的氧透过率。另外，切割该层合过的包装薄膜获得各自宽 15 mm 的样品。然后，使用 Tensiron(拉力实验机；Orientech Co., Ltd.)，进行 90°剥离，并在 300 mm/min 的剥离速度和 23℃温度和 65%相对湿度的环境下测定在蒸馏杀菌处理之前和之后这些样品的剥离强度。另外，在蒸馏杀菌处理之后将该袋的剥离部分弯曲 180 度，肉眼观察密封层和蒸气沉积层 2 之间的分层状态。

肉眼评价标准：

O：未观察到分层

×：部分产生分层

结果示于表 1。

实施例 9

以与实施例 1 相同的方式制备包装薄膜，只是不形成氧化铝蒸气沉积层，而使用氧化硅蒸发源，并通过电子束加热系统热蒸发氧化硅，同时加入氧气以调整 Si:O 的组成比为 1:1.6，形成厚度为 400 埃的氧化硅蒸气沉积层，并且阻气覆盖层的组分的混合比，即 A/B/C 调整至 70/20/10。

以与上述相同的方式，测试由此获得的包装薄膜，测定蒸馏杀菌处理之前和之后的氧透过率和剥离强度，再对该包装薄膜进行 180 度的弯曲试验。

所得结果示于下表 1。

表 1

样品	薄膜组成		混合比						蒸馏处理之前		蒸馏处理之后		外观
	Al	O	A	B	C	D	E	F	透过率	层合强度	透过率	层合强度	
实施例 1	1	1.8	70	20	10	-	-	-	0.3	6.4	0.8	5.2	O
实施例 2	1	1.8	70	20	-	10	-	-	0.3	6.2	0.7	5.0	O
实施例 3	1	1.8	70	20	-	-	-	10	0.3	6.2	1.2	4.8	O
实施例 4	1	1.8	20	20	60	-	-	-	0.3	6.5	1.8	3.2	O
实施例 5	1	1.8	90	5	5	-	-	-	0.3	4.5	1.7	4.2	O
实施例 6	1	1.0	70	20	10	-	-	-	0.3	4.0	0.7	3.1	O
实施例 7	1	2.2	70	20	10	-	-	-	1.4	6.8	2.5	6.2	O
实施例 8	1	1.8	100	20	-	-	10	-	0.3	6.5	1.5	4.8	O
实施例 9	1	1.6	70	20	10	-	-	-	0.3	5.8	1.0	4.2	O
比较例 1	1	1.8	70	30		-	-		0.3	6.2	5.8	1.2	×

混合比：固体物质的重量比；　　透过率：氧透过率($cm^3/m^2 \cdot day \cdot atm$)；

层合强度：层合强度 N/15mm 宽度。

由表 1 看出，由前述实施例 1-9 和比较例 1 获得的包装薄膜在蒸馏杀菌处理之前在阻氧性和粘性方面都令人满意。然而，在蒸馏杀菌处理之后，发现比较例 1 的包装薄膜由于其阻气覆盖层 3 的防水性低，因此其阻氧性差。而且，由于观察到比较例 1 的包装薄膜部分剥离，因此该包装薄膜的粘性差及其外观也差。而就实施例 1-9 的样品而言，发现它们具有优异的阻氧性和粘性，并且外观也优异。

实施例 10

使用厚度为 12μm 且经过电晕处理表面的双轴取向的 PET(P60; Toray Co., Ltd.)作为基片，使用铝蒸发源通过电子束加热系统在电晕处理表面上热沉积铝。在这种情况下，调整铝的蒸发同时加入氧气，以获得预定的薄膜组成：Al:O=1:1.8，由此形成厚度为 150 埃的氧化铝蒸气沉积层。

通过凹版涂布法，将与实施例 1 的阻气覆盖层所用类型相同的涂布液涂布到上述沉积层的上表面，并干燥形成干膜厚度为 0.3μm 的阻气覆盖层，由此获得如图 1 所示的实施例 10 的阻气层合薄膜。

而且，通过凹版涂布法，将按照与比较例 1 相同方法制备的相同类型的阻气覆盖层的涂布液涂布到该蒸气沉积层的表面上，并干燥形成干膜厚度为 0.3μm 的阻气覆盖层，由此获得具有如图 1 所示相同结构的比较例 2 的阻气层合薄膜。

以与实施例 1 相同的方式，在实施例 10 和比较例 2 的阻气层合薄膜各自的阻气覆盖层的表面上形成取向尼龙层和密封层，由此制备各自具有如图 3 所示相同结构的包装薄膜。

测定如上所述制备的实施例 10 和比较例 2 的包装薄膜各自的剥离强度。将这些层合包装薄膜各自切割获得各自宽 15 mm 的样品。然后，以与实施例 1 所述相同的方式，进行 90°剥离试验。而且，在将少量自来水滴在蒸气沉积层 2 和密封层之间的剥离界面上的同时，

以与上述相同的方式测定剥离强度，结果示于表 2。

还以上述相同的方式对与实施例 8 结构相同的包装薄膜进行 90° 剥离试验。所得结果也示于下表 2。

表 2

样品	层合强度	
	不滴水	滴水
实施例 8	6.5	3.5
实施例 10	6.4	4.5
比较例 1	1.2	0.2

实施例 11-15

使用厚度为 12μm 且经过电晕处理表面的 PET 薄膜作为基片，并通过凹版涂布器将下面的用于底漆层的涂布液(G)涂布到电晕处理过的表面上，形成厚度为 0.1μm 的底漆层。

(G)：如下制备的溶液：通过将丙烯酸多元醇和 triidyl 异氰酸酯以丙烯酸多元醇的 OH 基团等价于 NCO 基团的方式混合获得一混合物，再用乙酸乙酯稀释以包括总共占 5 重量%的固体物质，然后向该混合物中加入 5 重量%(以总固体物质为基础)的β-(3,4-环氧基环己基)三甲氧基硅烷，由此获得该溶液。

以与实施例 1 相同的方式，在底漆层上形成氧化铝蒸气沉积层。而且，按照以下组成混合上述涂布液(A)-(E)，制备涂布液。然后，使用棒涂器，将这些涂布液分别涂布到氧化铝蒸气沉积层的上表面，并使用干燥装置于 120℃的温度下干燥 1 分钟，从而形成厚度为约 0.3μm 的阻气覆盖层，由此获得具有与图 2 所示相同结构的阻气层合薄膜。

阻气覆盖层的涂布液中组分的混合比：

该混合比都以固体物质的重量比为基础。

实施例 11----------A/B/C=70/20/10

实施例 12----------A/B/D=70/20/10

实施例 13----------A/B/E=70/20/10

实施例 14----------A/B/C=20/20/60

实施例 15----------A/B/C=90/5/5

比较例 3----------A/B=70/30

使用油笔(黑色)，在阻气层合薄膜的阻气覆盖层的表面上画一 3 cm×3 cm 的正方形并将该正方形的内部完全涂色。然后，将覆盖层 3 的表面朝上并通过一固定件将该层合物的四个边固定，然后在 121 ℃的温度下对该阻气层合薄膜进行 30 分钟的蒸馏处理。结束该蒸馏处理之后，肉眼观察阻气覆盖层 3 的表面上油墨(黑色)的状态，观察阻气覆盖层的防水性。由此获得的结果示于下表 3。

肉眼评价标准：

1：阻气覆盖层的表面溶解，在阻气覆盖层的表面上没有残留油墨

2：部分油墨能够留在阻气覆盖层的表面上

3：油墨能够完全留在阻气覆盖层的表面上

另外，使用由此获得的阻气层合薄膜，以与实施例 1 相同的方式制备包装薄膜。

由此获得的包装薄膜示于图 4。

如图 4 所示，由底漆层 4、氧化铝蒸气沉积层 2、阻气覆盖层 3、具有粘合底层(未显示)的取向尼龙层 5 和具有粘合底层(未显示)的热封层 6，以该所述顺序将它们层合在基片 1 的表面上，构成由此获得的包装薄膜。

使用由此制备的包装薄膜，以与实施例 1 相同的方式制备袋。另

外，以与实施例 1 相同的方式，测定蒸馏处理之前和之后的氧透过率，同时，还进行 90°剥离试验，以测定剥离强度。

获得的结果示于下表 3。

以与上述相同的方式，还对具有与实施例 8 相同结构的包装薄膜进行蒸馏处理之前和之后的氧透过率和 90°剥离试验的测定。所得结果也示于下表 3。

表 3

样品	混合比						蒸馏处理之前	蒸馏处理之后		
	A	B	C	D	E	F	氧透过率	氧透过率	层合强度	防水性
实施例 8	100	20			10		0.3	0.6	6.5	3
实施例 11	70	20	10	-		-	0.3	0.6	6.6	3
实施例 12	70	20	-	10		-	0.3	0.5	6.4	3
实施例 13	70	20	-	-		10	0.3	1.0	7.2	3
实施例 14	20	20	60	-		-	0.3	2.0	4.8	3
实施例 15	90	5	5	-		-	0.3	1.7	5.2	2
比较例 3	70	30		-		-	0.3	3.1	6.8	1

由表 3 看到，与实施例 8、11-15 获得的阻气层合薄膜相比，比较例 3 获得的阻气层合薄膜的阻气覆盖层由于是由单层薄膜形成的，因此该阻气层合薄膜在蒸馏处理时易溶解。而且发现实施例 8、11-15 的阻气层合薄膜的阻气覆盖层在蒸馏处理时不易溶解，这是由于该阻气覆盖层的防水性提高。另外，在蒸馏处理之后比较例 3 的薄膜的氧透过率受损，而实施例 8、11-15 的阻气层合薄膜防止了内部产生孔，因此在蒸馏处理之前显示优异的阻气性，并且，即使蒸馏处理之后，仍保留了优异的阻气性，并且基本上没有显示任何降低。另外，发现这些阻气层合薄膜的层合强度不会因蒸馏处理而有任何的降低。

工业实用性

根据本发明，可以提供一种包装材料，它具有优异的阻气性，即使在煮沸/蒸馏杀菌处理之后也能够保持优异的阻气性，能够加工成粘性优异的阻气薄膜，并且能够进行后加工例如印刷、干层合、熔融挤出层合和热压层合，因此使得该包装材料实际上可用于各种应用领域，例如包装食品和蒸馏食品，以及应用于非食品类，例如药品和电子产品。

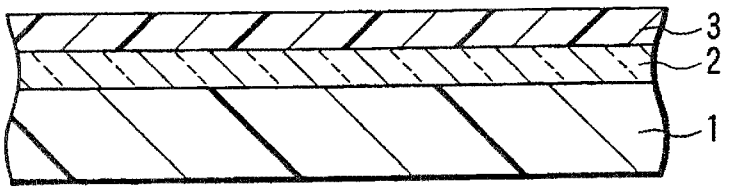


图1

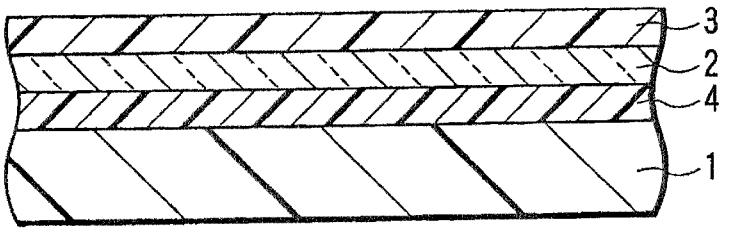


图2

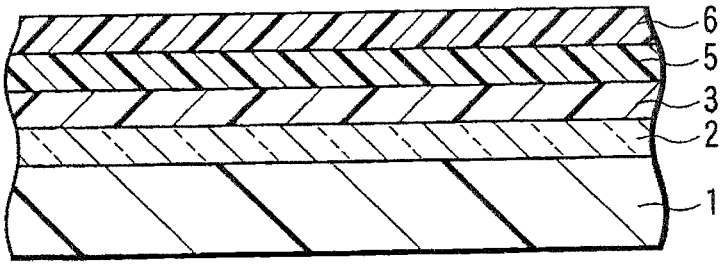


图3

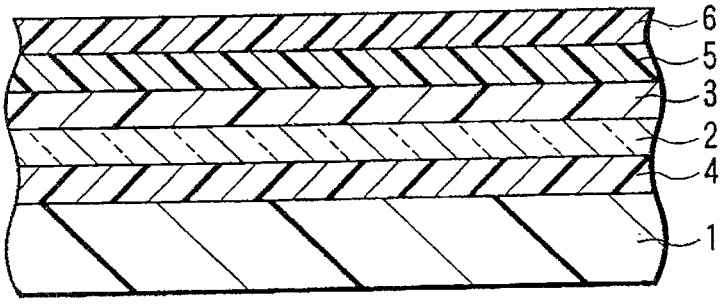


图4