



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103958185 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280059675. 2

B65D 65/40(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 10. 05

C09D 7/12(2006. 01)

C09D 185/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-221096 2011. 10. 05 JP

(56) 对比文件

WO 2009/125800 A, 2009. 10. 15, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 04

审查员 杨云

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/006433 2012. 10. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/051287 JA 2013. 04. 11

(73) 专利权人 株式会社可乐丽

地址 日本冈山县仓敷市酒津1 6 2 1 番地

(72) 发明人 吉田健太郎 佐佐木良一 表田护

广濑航 柴田学 尾下龙也

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 高旭轶 庞立志

(51) Int. Cl.

B32B 9/00(2006. 01)

权利要求书3页 说明书35页

(54) 发明名称

复合结构体和使用其的产品、以及复合结构体的制造方法

(57) 摘要

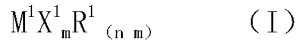
公开的复合结构体具有基材(X)和层叠于基材(X)的层(Y)。前述层(Y)含有反应产物(R),前述反应产物(R)是至少金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而成的反应产物。层(Y)的X射线光电子分光测定中所得的、氧原子的1s电子轨道的结合能的峰位置位于532.0eV以上,该峰的半峰宽小于2.0eV。

1. 复合结构体,其是具有基材(X)、与层叠于所述基材(X)的层(Y)的复合结构体,其中,

所述层(Y)含有反应产物(R),所述反应产物(R)是至少金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而成的反应产物,所述层(Y)的X射线光电子分光测定中所得的、氧原子的1s电子轨道的结合能的峰位置位于532.0eV以上,该峰的半峰宽小于2.0eV,

所述金属氧化物(A)是含有键合有能水解的特性基团的金属原子(M)的化合物(L)的水解缩合物,

所述化合物(L)含有下式(I)所示的至少1种化合物(L¹),



式(I)中,M¹为选自Al、Ti和Zr中的金属原子;X¹选自F、Cl、Br、I、R²O⁻、R³C(=O)O⁻、(R⁴C(=O))₂CH⁻和NO₃;R¹、R²、R³和R⁴各自选自烷基、芳烷基、芳基和烯基;式(I)中存在多个X¹时,这些X¹可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R¹时,这些R¹可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R²时,这些R²可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R³时,这些R³可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R⁴时,这些R⁴可以相互相同或不同;n等于M¹的化合价;m表示1~n的整数。

2. 权利要求1所述的复合结构体,其中,由所述层(Y)的X射线光电子分光测定算出的原子数中,构成所述金属氧化物(A)的金属原子(M)、氧原子、和磷原子这3种原子的总计原子数为所述层(Y)的全部原子数的60%以上。

3. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述式(I)的所述金属原子M¹为铝;

所述层(Y)的X射线光电子分光测定中所得的、铝原子的2p电子轨道的结合能的峰位置位于74.5eV以上,该峰的半峰宽小于2.0eV。

4. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述化合物(L¹)含有选自三异丙醇铝和三仲丁醇铝中的至少1种化合物。

5. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述磷化合物(B)含有多个能够与所述金属氧化物(A)反应的部位。

6. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述磷化合物(B)是选自磷酸、多磷酸、亚磷酸、麟酸和它们的衍生物中的至少1种化合物。

7. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述层(Y)中,构成所述金属氧化物(A)的金属原子(M)的摩尔数N_M与来源于所述磷化合物(B)的磷原子的摩尔数N_P满足1.0 ≤ (所述摩尔数N_M) / (所述摩尔数N_P) ≤ 3.6的关系。

8. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述层(Y)进一步含有聚合物(C),该聚合物(C)含有选自羧基的盐、羟基、羧基和酸酐基中的至少1种官能团(f)。

9. 权利要求8所述的复合结构体,其中,所述聚合物(C)是选自聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、多糖类、聚丙烯酸、聚丙烯酸的盐、聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐中的至少1种聚合物。

10. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述基材(X)含有选自热塑性树脂膜层、纸层和无机蒸镀层中的至少1种层。

11. 权利要求1所述的复合结构体,其中,所述层(Y)层叠于所述基材(X)的两面。

12. 权利要求1所述的复合结构体,其在40°C、90/0%RH的条件下的透湿度为0.1g/(m²

· day) 以下。

13. 权利要求 1 所述的复合结构体,其在 85°C、85/0%RH 的条件下持续 100 小时测定透湿度时,0 ~ 100 小时的平均透湿度为 5g/ (m² · day) 以下。

14. 权利要求 1 所述的复合结构体,其在 85°C、85/0%RH 的条件下持续 2000 小时测定透湿度时,1900 ~ 2000 小时的平均透湿度为 5g/ (m² · day) 以下。

15. 含有权利要求 1 所述的复合结构体的产品,其中,
所述复合结构体用于包装材料、太阳能电池构件或显示器构件。

16. 含有基材(X)与层叠于所述基材(X)的层(Y)的权利要求 1 所述的复合结构体的制造方法,该方法包括,

步骤(I):将金属氧化物(A)、含有能够与所述金属氧化物(A)反应的部位的至少 1 种化合物以及溶剂混合,由此制备含有所述金属氧化物(A)、所述至少 1 种化合物和所述溶剂的涂布液(U);

步骤(II):在所述基材(X)上涂布所述涂布液(U),由此在所述基材(X)上形成所述层(Y)的前体层;和

步骤(III):将所述前体层在 140°C 以上的温度下进行热处理而形成所述层(Y);
所述至少 1 种化合物含有磷化合物(B),

所述涂布液(U)从在步骤(I)中被制备直至在步骤(II)被涂布为止,被保持于 50°C 以下,

所述涂布液(U)中,构成所述金属氧化物(A)的金属原子(M)的摩尔数 N_M与所述磷化合物(B)中所含的磷原子的摩尔数 N_P满足 1.0 ≤ (所述摩尔数 N_M) / (所述摩尔数 N_P) ≤ 3.6 的关系。

17. 权利要求 16 所述的制造方法,其中,在所述步骤(II)中被涂布时的所述涂布液(U)的粘度,即用布氏旋转粘度计测定得到的粘度在该涂布时的温度下为 3000mPa · s 以下,所述布氏旋转粘度计为 SB 型粘度计;转子 No. 3、旋转速度 60rpm。

18. 权利要求 16 所述的制造方法,其中,所述步骤(I)包括,

步骤(a):制备含有所述金属氧化物(A)的液体(S);

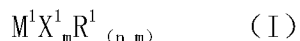
步骤(b):制备含有所述磷化合物(B)的溶液(T);和

步骤(c):将所述液体(S)和所述溶液(T)混合;

在所述步骤(c)中被混合时的所述液体(S)的温度和所述溶液(T)的温度均为 50°C 以下。

19. 权利要求 18 所述的制造方法,其中,所述步骤(a)包括:对选自含有键合有能水解的特性基团的金属原子(M)的化合物(L)、所述化合物(L)的部分水解物、所述化合物(L)的完全水解物、所述化合物(L)的部分水解缩合物、和所述化合物(L)的完全水解物的一部分缩合而成的产物中的至少 1 种进行缩合或水解缩合的步骤。

20. 权利要求 19 所述的制造方法,其中,所述化合物(L)含有下式(I)所示的至少 1 种化合物(L¹),



式(I)中,M¹为选自 Al、Ti 和 Zr 中的金属原子;X¹选自 F、Cl、Br、I、R²O-、R³C(=O)O-、(R⁴C(=O))₂CH- 和 NO₃;R¹、R²、R³和 R⁴各自选自烷基、芳烷基、芳基和烯基;式(I)中存

在多个 X^1 时, 这些 X^1 可以相互相同或不同; 式(I) 中存在多个 R^1 时, 这些 R^1 可以相互相同或不同; 式(I) 中存在多个 R^2 时, 这些 R^2 可以相互相同或不同; 式(I) 中存在多个 R^3 时, 这些 R^3 可以相互相同或不同; 式(I) 中存在多个 R^4 时, 这些 R^4 可以相互相同或不同; n 等于 M^1 的化合价; m 表示 $1 \sim n$ 的整数。

21. 权利要求 20 所述的制造方法, 其中, 所述化合物(L^1) 含有选自三异丙醇铝和三仲丁醇铝中的至少 1 种化合物。

22. 权利要求 16 所述的制造方法, 其中, 所述磷化合物(B) 含有多个能够与所述金属氧化物(A) 反应的部位。

23. 权利要求 16 所述的制造方法, 其中, 所述磷化合物(B) 是选自磷酸、多磷酸、亚磷酸、麟酸和它们的衍生物中的至少 1 种化合物。

24. 权利要求 16 所述的制造方法, 其中, 所述涂布液(U) 进一步含有聚合物(C), 该聚合物(C) 含有选自羧基的盐、羟基、羧基和酸酐基中的至少 1 种官能团(f)。

25. 权利要求 24 所述的制造方法, 其中, 所述聚合物(C) 是选自聚乙烯醇、乙烯- 乙烯醇共聚物、多糖类、聚丙烯酸、聚丙烯酸的盐、聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐中的至少 1 种聚合物。

复合结构体和使用其的产品、以及复合结构体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及复合结构体和使用其的产品、以及复合结构体的制造方法。

背景技术

[0002] 以往以来已知的是含有铝等金属原子和磷原子作为构成成分的覆膜。例如,已知一种有机聚合物成形品,其具有由以铝为主成分的金属的正磷酸盐制成的防气体透过的覆膜(专利文献1:日本特开昭55-46969号公报)。日本特开昭55-46969号公报公开了通过将金属正磷酸盐的分散液或溶液涂布于有机聚合物成形品来形成防止气体透过的覆膜的方法。作为金属正磷酸盐的分散液或溶液的形成方法,日本特开昭55-46969号公报公开了在介质中分别溶解铝的离子源和磷的离子源后,将这些溶液合并的方法。

[0003] 此外,还已知一种阻气性层叠膜,其中,在由塑料膜形成的基材膜上设置无机氧化物蒸镀层、并在该无机氧化物蒸镀层上设置金属磷酸盐被覆层(专利文献2:日本特开2006-116737号公报)。作为金属磷酸盐被覆层的形成方法,日本特开2006-116737号公报公开了将含磷酸离子的溶液和含金属离子的溶液混合,并涂布由此得到的特定的涂布液的方法。

[0004] 此外,还已知为了降低铁或玻璃等基体的表面粗糙度而使用磷酸铝的方法(参照专利文献3:日本特表2006-515535号公报)。日本特表2006-515535号公报公开了将在液体介质中含有铝离子和磷酸酯的磷酸铝化合物前体涂布于铁或玻璃等基体,而在基体上形成无定形的磷酸铝化合物的方法。

[0005] 还已知一种复合体,其由金属、金属合金、塑料等基材、以及含有特定的磷酸铝化合物的涂层成分构成(参照专利文献4:日本特表2008-516015号公报)。日本特表2008-516015号公报中公开了使用在有机溶剂中含有铝盐和磷酸酯的溶液来形成涂层的方法。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开昭55-46969号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2006-116737号公报

[0010] 专利文献3:日本特表2006-515535号公报

[0011] 专利文献4:日本特表2008-516015号公报。

发明内容

[0012] 发明要解决的技术问题

[0013] 然而,上述以往的涂层的水蒸汽阻挡性并不充分。尤其是在高温高湿下等严苛的条件下使用时,容易发生经时性的水蒸汽阻挡性的降低,用途受到大幅限制。例如,作为用于太阳能电池面板的背板,要求从作为通常评价条件的40℃90%RH、到进一步作为严苛条件的85℃85%RH的条件下长期维持水蒸汽阻挡性,但上述以往的涂层不能充分满足该要

求。

[0014] 因此,本发明的一个目的是提供:水蒸汽阻挡性和外观优异、且在高温高湿下使用时也可将水蒸汽阻挡性长期维持高水平的复合结构体、及其制造方法。此外,本发明的另一目的是提供含有该复合结构体的产品。应予说明,本说明书中,有时将可将水蒸汽阻挡性长期维持高水平的性质表述为“水蒸汽阻挡性的稳定性”。

[0015] 用于解决技术问题的手段

[0016] 本发明人为了实现上述目的而反复深入研究,结果发现:通过使用特定的涂布液,可以形成水蒸汽阻挡性和外观优异、且在高温高湿下使用时也可将水蒸汽阻挡性长期维持高水平的涂层。该涂布液是通过将金属氧化物的微小粒子和磷化合物混合而得的,该金属氧化物的粒子是通过含有键合有能水解的特性基团的金属原子的化合物进行水解缩合而得的。本发明人基于该新发现进一步反复研究,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明的复合结构体是具有基材(X)和层叠于前述基材(X)的层(Y)的复合结构体,其中,前述层(Y)含有反应产物(R),前述反应产物(R)是至少金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而成的反应产物,前述层(Y)的X射线光电子分光测定中所得的、氧原子的1s电子轨道的结合能的峰位置位于532.0eV以上,该峰的半峰宽小于2.0eV。

[0018] 由前述层(Y)的X射线光电子分光测定算出的原子数中,构成前述金属氧化物(A)的金属原子(M)、氧原子、和磷原子这3种原子的总计原子数可以为前述层(Y)的全部原子数的60%以上。

[0019] 前述金属氧化物(A)可以是含有键合有能水解的特性基团的金属原子(M)的化合物(L)的水解缩合物。此时,前述化合物(L)可以含有下式(I)所示的至少1种化合物(L¹)。



[0021] 式(I)中,M¹为选自Al、Ti和Zr中的金属原子;X¹选自F、Cl、Br、I、R²O-、R³C(=O)O-、(R⁴C(=O))₂CH-和NO₃;R¹、R²、R³和R⁴各自选自烷基、芳烷基、芳基和烯基;式(I)中存在多个X¹时,这些X¹可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R¹时,这些R¹可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R²时,这些R²可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R³时,这些R³可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R⁴时,这些R⁴可以相互相同或不同;n等于M¹的化合价;m表示1~n的整数。

[0022] 前述式(I)的前述金属原子M¹可以是铝。继而,前述层(Y)的X射线光电子分光测定中所得的、铝原子的2p电子轨道的结合能的峰位置可以位于74.5eV以上、该峰的半峰宽小于2.0eV。

[0023] 前述化合物(L¹)可以含有选自三异丙醇铝和三仲丁醇铝中的至少1种化合物。

[0024] 前述磷化合物(B)可以含有多个能够与前述金属氧化物(A)反应的部位。

[0025] 前述磷化合物(B)可以是选自磷酸、多磷酸、亚磷酸、麟酸和它们的衍生物中的至少1种化合物。

[0026] 前述层(Y)中,构成前述金属氧化物(A)的金属原子(M)的摩尔数N_M、与来源于前述磷化合物(B)的磷原子的摩尔数N_P可以满足1.0 ≤ (前述摩尔数N_M) / (前述摩尔数N_P) ≤ 3.6的关系。

[0027] 前述层(Y)可以进一步含有聚合物(C),该聚合物(C)含有选自羟基、羧基、酸酐基、和羧基的盐中的至少1种官能团(f)。

[0028] 前述聚合物(C)可以是选自聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、多糖类、聚丙烯酸、聚丙烯酸的盐、聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐中的至少1种聚合物。

[0029] 前述基材(X)可以含有选自热塑性树脂膜层、纸层和无机蒸镀层中的至少1种层。

[0030] 本发明的复合结构体中,前述层(Y)可以层叠于前述基材(X)的两面。

[0031] 本发明的复合结构体在40°C、90/0%RH的条件下的透湿度可以为0.1g/(m²day)以下。

[0032] 本发明的复合结构体在85°C、85/0%RH的条件下持续100小时测定透湿度时,0~100小时的平均透湿度可以为5g/(m²day)以下。

[0033] 本发明的复合结构体在85°C、85/0%RH的条件下持续2000小时测定透湿度时,1900~2000小时的平均透湿度可以为5g/(m²day)以下。

[0034] 本发明的产品是含有本发明的复合结构体的产品,其中,前述复合结构体被用于包装材料、太阳能电池构件或显示器构件。

[0035] 用于制造含有基材(X)和层叠于前述基材(X)的层(Y)的复合结构体的本发明的方法包括:步骤(I):将金属氧化物(A)、含有能够与前述金属氧化物(A)反应的部位的至少1种化合物以及溶剂混合,由此制备含有前述金属氧化物(A)、前述至少1种化合物和前述溶剂的涂布液(U);步骤(II):在前述基材(X)上涂布前述涂布液(U),由此在前述基材(X)上形成前述层(Y)的前体层;和步骤(III):将前述前体层在140°C以上的温度下进行热处理而形成前述层(Y)。前述至少1种化合物含有磷化合物(B),前述涂布液(U)从在步骤(I)中被制备直至在前述步骤(II)中被涂布为止,被保持于50°C以下,前述涂布液(U)中,构成前述金属氧化物(A)的金属原子(M)的摩尔数N_M和前述磷化合物(B)中所含的磷原子的摩尔数N_P满足1.0 ≤ (前述摩尔数N_M) / (前述摩尔数N_P) ≤ 3.6的关系。

[0036] 就1个观点而言,本发明的制造方法是上述本发明的复合结构体的制造方法。

[0037] 在本发明的制造方法中,在前述步骤(II)中被涂布时的前述涂布液(U)的粘度、即用布氏旋转粘度计(SB型粘度计:转子No.3、旋转速度60rpm)测定得到的粘度在该涂布时的温度下可以是3000mPas以下。

[0038] 本发明的制造方法中,前述步骤(I)可以包括:制备含有前述金属氧化物(A)的液体(S)的步骤(a);制备含有前述磷化合物(B)的溶液(T)的步骤(b);和将前述液体(S)和前述溶液(T)混合的步骤(c);在前述步骤(c)中被混合时的前述液体(S)的温度和前述溶液(T)的温度可以均为50°C以下。

[0039] 在本发明的制造方法中,前述步骤(a)可以包括:对选自含有键合有能水解的特性基团的金属原子(M)的化合物(L)、前述化合物(L)的部分水解物、前述化合物(L)的完全水解物、前述化合物(L)的部分水解缩合物、和前述化合物(L)的完全水解物的一部分缩合而成的产物中的至少1种进行缩合或水解缩合的步骤。

[0040] 在本发明的制造方法中,前述化合物(L)可以含有下式(I)所示的至少1种化合物(L¹)。

[0041]
$$M^1X^1_mR^1_{(n-m)} \quad (I)$$

[0042] 式(I)中,M¹为选自Al、Ti和Zr中的金属原子;X¹选自F、Cl、Br、I、R²O-、R³C(=O)O-、(R⁴C(=O))₂CH-和NO₃;R¹、R²、R³和R⁴各自选自烷基、芳烷基、芳基和烯基;式(I)中存在多个X¹时,这些X¹可以相互相同或不同;式(I)中存在多个R¹时,这些R¹可以相互相

同或不同；式(I)中存在多个 R^2 时,这些 R^2 可以相互相同或不同；式(I)中存在多个 R^3 时,这些 R^3 可以相互相同或不同；式(I)中存在多个 R^4 时,这些 R^4 可以相互相同或不同；n 等于 M^1 的化合价；m 表示 1 ~ n 的整数。

[0043] 本发明的制造方法中,前述化合物(L¹)可以含有选自三异丙醇铝和三仲丁醇铝中的至少 1 种化合物。

[0044] 本发明的制造方法中,前述磷化合物(B)可以含有多个能够与前述金属氧化物(A)反应的部位。

[0045] 本发明的制造方法中,前述磷化合物(B)可以是选自磷酸、多磷酸、亚磷酸、膦酸和它们的衍生物中的至少 1 种化合物。

[0046] 本发明的制造方法中,前述涂布液(U)可以进一步含有聚合物(C),该聚合物(C)含有选自羟基、羧基、酸酐基、和羧基的盐中的至少 1 种官能团(f)。

[0047] 本发明的制造方法中,前述聚合物(C)可以是选自聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、多糖类、聚丙烯酸、聚丙烯酸的盐、聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐中的至少 1 种聚合物。

[0048] 发明效果

[0049] 根据本发明,可以得到水蒸汽阻挡性优异、而且外观也良好的复合结构体。此外,根据本发明的制造方法,可容易地制造上述复合结构体。

具体实施方式

[0050] 以下,对本发明的实施方式进行说明。应予说明,以下说明中作为表现特定功能的材料有时例示具体材料(化合物等),但本发明不限于使用这种材料的方式。另外,若无特别限定,则所例示的材料可以 1 种单独使用,也可以并用 2 种以上。

[0051] [复合结构体]

[0052] 本发明的复合结构体是具有基材(X)和层叠于基材(X)的层(Y)的复合结构体。层(Y)含有反应产物(R),反应产物(R)是至少金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而成的反应产物。层(Y)的 X 射线光电子分光测定(XPS)中所得的、氧原子的 1s 电子轨道的结合能的峰位置位于 532.0eV 以上,该峰的半峰宽小于 2.0eV。这样的复合结构体可通过用于制造复合结构体的本发明的方法得到。

[0053] 层(Y)的 X 射线光电子分光测定(XPS)中所得的、氧原子的 1s 电子轨道的结合能的峰位置位于例如 532.0eV ~ 533.0eV 的范围,该峰的半峰宽位于例如 1.4eV ~ 1.9eV 的范围。

[0054] 由层(Y)的 X 射线光电子分光测定算出的原子数中,构成金属氧化物(A)的金属原子、氧原子、和磷原子这 3 种原子的总计原子数可以为层(Y)的全部原子数的 60% 以上,例如,可以为 80% 以上或 90% 以上。其中,对于用 X 射线光电子分光测定无法测定的氢原子和氮原子,不予考虑用于计算上述比率。

[0055] 金属氧化物(A)可以是含有键合有能水解的特性基团的金属原子(M)的化合物(L)的水解缩合物。该特性基团的实例包括后述式(I)的 X¹。

[0056] 应予说明,化合物(L)的水解缩合物实质上可视为金属氧化物。因而,本说明书中有时将化合物(L)的水解缩合物称为“金属氧化物(A)”。即,本说明书中,可将“金属氧化

物(A)”解释为“化合物(L)的水解缩合物”,可将“化合物(L)的水解缩合物”解释为“金属氧化物(A)”。

[0057] 复合结构体中的层(Y)具有:金属氧化物(A)的粒子彼此通过来源于磷化合物(B)的磷原子结合的结构。通过磷原子结合的形态中包括:通过含有磷原子的原子团结合的形态。

[0058] 本发明的复合结构体所具有的层(Y)可以部分地含有不参与反应的金属氧化物(A)和/或磷化合物(B)。

[0059] 若金属化合物和磷化合物发生反应,则生成M-O-P所示的键,该键中,构成金属化合物的金属原子(M)和来源于磷化合物的磷原子(P)通过氧原子(O)键合。层(Y)的X射线光电子分光测定中所得的、氧原子的1s电子轨道的结合能与上述M-O-P键、存在于金属氧化物中的M-O-M键等层(Y)中存在的化学结构对应,其峰的位置和半峰宽根据氧原子的键合状态、周围的环境或结构而发生变化。本发明人的研究结果可知:层(Y)的X射线光电子分光测定中所得的、氧原子的1s电子轨道的结合能的峰位置位于532.0eV以上,该峰的半峰宽为小于2.0eV以下时,所得的复合结构体的水蒸汽阻挡性优异,在高温高湿下使用时也可将水蒸汽阻挡性长期维持高水平。从得到水蒸汽阻挡性更优异的复合结构体的方面出发,上述氧原子的1s电子轨道的结合能的峰位置更优选为532.5eV以上,此外,该峰的半峰宽更优选小于1.7eV。

[0060] 复合结构体所具有的层(Y)中,金属氧化物(A)的各粒子的形状没有特别限定,可举出例如:球状、扁平状、多面体状、纤维状、针状等形状,从形成水蒸汽阻挡性更优异的复合结构体的方面出发,优选为纤维状或针状的形状。层(Y)可以仅含有具有单一形状的粒子,也可以含有具有2种以上不同形状的粒子。此外,金属氧化物(A)的粒子的大小没有特别限定,可以例示纳米尺寸至亚微米尺寸的粒子,但从形成水蒸汽阻挡性和透明性更优异的复合结构体的方面出发,对于金属氧化物(A)的粒子的尺寸来说,平均粒径优选为1~100nm的范围。复合结构体所具有的层(Y)通过具有如上所述的微细结构,该复合结构体的水蒸汽阻挡性提高。

[0061] 应予说明,复合结构体所具有的层(Y)中的如上所述的微细结构可利用透射型电子显微镜(TEM)通过观察该层(Y)的截面来确认。此外,对于层(Y)中的金属氧化物(A)的各粒子的粒径,在通过透射型电子显微镜(TEM)得到的层(Y)的截面观察图像中,可求出各粒子的最长轴上的最大长度、和与之垂直的轴上的该粒子的最大长度的平均值,对截面观察图像中任选的10个粒子的粒径求平均,由此可求出上述平均粒径。

[0062] 在复合结构体所具有的层(Y)中,作为金属氧化物(A)的各粒子和磷原子的键合形态,可举出例如:构成金属氧化物(A)的金属原子(M)和磷原子(P)通过氧原子(O)键合的形态。金属氧化物(A)的粒子彼此可以通过来源于1分子的磷化合物(B)的磷原子(P)键合,也可以通过来源于2分子以上的磷化合物(B)的磷原子(P)键合。作为键合的2个金属氧化物(A)的粒子间的具体的键合形态,若将键合的构成一金属氧化物(A)的粒子的金属原子表示为(M α),构成另一金属氧化物(A)的粒子的金属原子表示为(M β),则可举出例如:(M α)-O-P-O-(M β)的键合形态;(M α)-O-P-[O-P]_n-O-(M β)的键合形态;(M α)-O-P-Z-P-O-(M β)的键合形态;(M α)-O-P-Z-P-[O-P-Z-P]_n-O-(M β)的键合形态等。应予说明,上述键合形态的实例中,n表示1以上的整数,Z表示磷化合物(B)在分子

中具有 2 个以上磷原子时的 2 个磷原子间存在的构成原子组,与磷原子键合的其它取代基的记载省略。从所得复合结构体的水蒸汽阻挡性的观点出发,优选复合结构体所具有的层(Y)中,1 个金属氧化物(A)的粒子与多个其它金属氧化物(A)的粒子结合。

[0063] [金属氧化物(A)]

[0064] 作为构成金属氧化物(A)的金属原子(有时将它们统称为“金属原子(M)”),可举出化合价为 2 价以上(例如,2 ~ 4 价或 3 ~ 4 价)的金属原子,具体可举出例如:镁、钙等周期表第 2 族的金属;锌等周期表第 12 族的金属;铝等周期表第 13 族的金属;硅等周期表第 14 族的金属;钛、锆等过渡金属等。应予说明,硅虽然有时被分类为半金属,但本说明书中将硅包括在金属中。构成金属氧化物(A)的金属原子(M)可以是 1 种、也可以是 2 种以上。其中,从用于制造金属氧化物(A)的操作的容易性或所得复合结构体的水蒸汽阻挡性更优异的角度出发,构成金属氧化物(A)的金属原子(M)优选为选自铝、钛和锆中的至少 1 种,特别优选为铝。

[0065] 铝、钛和锆在金属原子(M)中所占的总计比例可以为 60 摩尔%以上、70 摩尔%以上、80 摩尔%以上、90 摩尔%以上、95 摩尔%以上、或 100 摩尔%。此外,铝在金属原子(M)中所占的比例可以为 60 摩尔%以上、70 摩尔%以上、80 摩尔%以上、90 摩尔%以上、95 摩尔%以上、或 100 摩尔%。

[0066] 作为金属氧化物(A),可使用通过液相合成法、气相合成法、固体粉碎法等方法制造得到的金属氧化物,若考虑所得金属氧化物(A)的形状、大小的控制性或制造效率等,则优选为通过液相合成法制造得到的金属氧化物。

[0067] 液相合成法中,使用能水解的特性基团键合于金属原子(M)的化合物(L)作为原料,使其水解缩合,由此可以合成作为化合物(L)的水解缩合物的金属氧化物(A)。此外,通过液相合成法制造化合物(L)的水解缩合物时,除了直接使用化合物(L)作为原料的方法以外,通过使用化合物(L)部分水解而成的化合物(L)的部分水解物、化合物(L)完全水解而成的化合物(L)的完全水解物、化合物(L)部分水解缩合而成的化合物(L)的部分水解缩合物、化合物(L)的完全水解物的一部分缩合而成的产物、或者它们中的 2 种以上的混合物作为原料,并使其缩合或水解缩合,也可以制造金属氧化物(A)。如此得到的金属氧化物(A)在本说明书也称为“化合物(L)的水解缩合物”。上述能水解的特性基团(官能团)的种类没有特别限制,可举出例如:卤素原子(F、Cl、Br、I 等)、烷氧基、酰氧基、二酰基甲基、硝基等,但从反应控制性优异的角度出发,优选为卤素原子或烷氧基、更优选为烷氧基。

[0068] 从反应的控制容易、且所得复合结构体的阻挡性优异的角度出发,化合物(L)优选含有下式(I)所示的至少 1 种化合物(L¹)。

[0069] $M^1X^1_mR^1_{(n-m)}$ (I)

[0070] 式(I)中, M¹为选自 Al、Ti 和 Zr 中的金属原子; X¹选自 F、Cl、Br、I、R²O-、R³C(=O)O-、(R⁴C(=O))₂CH- 和 NO₃; R¹、R²、R³和 R⁴各自选自烷基、芳烷基、芳基和烯基;式(I)中存在多个 X¹时,这些 X¹可以相互相同或不同;式(I)中存在多个 R¹时,这些 R¹可以相互相同或不同;式(I)中存在多个 R²时,这些 R²可以相互相同或不同;式(I)中存在多个 R³时,这些 R³可以相互相同或不同;式(I)中存在多个 R⁴时,这些 R⁴可以相互相同或不同;n 等于 M¹的化合价;m 表示 1 ~ n 的整数。

[0071] R¹、R²、R³和 R⁴所表示的烷基可举出例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲

丁基、叔丁基、2-乙基己基等。作为 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所表示的芳烷基,可举出例如:苄基、苯乙基、三苯甲基等。作为 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所表示的芳基,可举出例如:苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、均三甲苯基等。作为 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 所表示的烯基,可举出例如:乙烯基、烯丙基等。例如, R^1 优选为碳原子数 1 ~ 10 的烷基、更优选为碳原子数 1 ~ 4 的烷基。优选 X^1 为 F、Cl、Br、I、 R^2O- 。在化合物 (L^1) 的优选的一例中, X^1 为卤素原子 (F、Cl、Br、I) 或碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基 (R^2O-), m 与 n (M^1 的化合价) 相等。从用于制造金属氧化物 (A) 的操作容易性或所得复合结构体的水蒸汽阻挡性更优异的角度出发, M^1 优选为 Al、Ti 或 Zr, 特别优选为 Al。在化合物 (L^1) 的一例中, X^1 为卤素原子 (F、Cl、Br、I) 或碳原子数 1 ~ 4 的烷氧基 (R^2O-), m 与 n (M^1 的化合价) 相等, M^1 为 Al。

[0072] 作为化合物 (L^1) 的具体例,可举出例如:氯化铝、三乙醇铝、三正丙醇铝、三异丙醇铝、三正丁醇铝、三仲丁醇铝、三叔丁醇铝、三乙酸铝、乙酰丙酮铝、硝酸铝等铝化合物;四异丙醇钛、四正丁醇钛、四(2-乙基己醇)钛、四甲醇钛、四乙醇钛、乙酰丙酮钛等钛化合物;四正丙醇锆、四丁醇锆、四乙酰丙酮锆等锆化合物。其中,作为化合物 (L^1), 优选为选自三异丙醇铝和三仲丁醇铝中的至少 1 种化合物。化合物 (L^1) 可以单独使用 1 种、也可以并用 2 种以上。

[0073] 在本发明的优选的一例中,化合物 (L^1) 中所含的金属原子 M^1 为铝,层 (Y) 的 X 射线光电子分光测定中所得的、铝原子的 2p 电子轨道的结合能的峰位置位于 74.5eV 以上,该峰的半峰宽小于 2.0eV。通过该构成,可以提高水蒸汽阻挡性的稳定性。从得到水蒸汽阻挡性的稳定性更优异的复合结构体的方面出发,上述铝原子的 2p 电子轨道的结合能的峰位置更优选为 75.0eV 以上,进一步优选为 75.2eV 以上。此外,基于相同的理由,该峰的半峰宽更优选小于 1.9eV。

[0074] 只要可得到本发明的效果,则化合物 (L^1) 在化合物 (L) 中所占的比例没有特别限定。化合物 (L^1) 以外的化合物在化合物 (L) 中所占的比例为例如 20 摩尔 % 以下、10 摩尔 % 以下、5 摩尔 % 以下或 0 摩尔 %。在一例中,化合物 (L) 仅由化合物 (L^1) 构成。

[0075] 此外,作为化合物 (L^1) 以外的化合物 (L), 只要可得到本发明的效果则没有特别限定,可举出例如,在镁、钙、锌、硅等金属原子上键合有上述能水解的特性基团的化合物等。应予说明,硅虽然有时被分类为半金属,但本说明书中将硅包括在金属中。

[0076] 通过化合物 (L) 水解,化合物 (L) 所具有的能水解的特性基团的至少一部分被羟基取代。进而,该水解物进行缩合,由此形成金属原子 (M) 通过氧原子 (O) 键合的化合物。若该缩合重复进行,则形成实质上可视为金属氧化物的化合物。应予说明,在如此形成的金属氧化物 (A) 的表面通常存在羟基。

[0077] 本说明书中,相对于金属原子 (M) 的摩尔数的、如 M-O-M 所示的结构中的氧原子 (O) 那样仅键合于金属原子 (M) 的氧原子 (例如,排除如 M-O-H 所示的结构中的氧原子 (O) 那样与金属原子 (M) 和氢原子 (H) 键合的氧原子) 的摩尔数的比例 ([仅键合于金属原子 (M) 的氧原子 (O) 的摩尔数] / [金属原子 (M) 的摩尔数]) 为 0.8 以上的化合物也包含在金属氧化物 (A) 中。金属氧化物 (A) 优选上述比例为 0.9 以上、更优选为 1.0 以上、进一步优选为 1.1 以上。上述比例的上限没有特别限定,若将金属原子 (M) 的化合价设为 n , 则通常用 $n/2$ 表示。

[0078] 为了引起上述的水解缩合,重要的是化合物 (L) 具有能水解的特性基团 (官能团)。

在未键合有这些基团时,由于水解缩合反应不发生或变得极为缓慢,因而难以制备目标金属氧化物(A)。

[0079] 水解缩合物例如可通过公知的溶胶-凝胶法中所采用的方法由特定的原料制造。该原料可以使用选自化合物(L)、化合物(L)的部分水解物、化合物(L)的完全水解物、化合物(L)的部分水解缩合物、和化合物(L)的完全水解物的一部分缩合而成的产物中的至少1种(以下,有时称为“化合物(L)系成分”)。这些原料可以通过公知的方法制造,也可以使用市售的产品。虽然没有特别限定,但可以将例如2~10个左右的化合物(L)水解缩合而得的缩合物作为原料使用。具体地,例如可将三异丙醇铝水解缩合形成的2~10聚体的缩合物作为原料的一部分来使用。

[0080] 化合物(L)的水解缩合物中,缩合的分子的数目可根据缩合或水解缩合化合物(L)系成分时的条件来控制。例如,缩合的分子的数目可根据水的量、催化剂的种类或浓度、缩合或水解缩合时的温度或时间等来控制。

[0081] 如上所述,复合结构体所具有的层(Y)含有反应产物(R),前述反应产物(R)是至少金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而成的反应产物。这种反应产物可通过使金属氧化物(A)与磷化合物(B)混合并反应而形成。供给与磷化合物(B)混合的(临被混合前的)金属氧化物(A)可以是金属氧化物(A)自身,也可以是含有金属氧化物(A)的组合物的形态。在优选的一例中,在由将金属氧化物(A)溶解或分散于溶剂而得的液体(溶液或分散液)的形态下,将金属氧化物(A)与磷化合物(B)混合。

[0082] 用于制造金属氧化物(A)的溶液或分散液的优选方法记载于下。这里,以金属氧化物(A)为氧化铝(alumina)的情形为例来说明制造其分散液的方法,但在制造其它金属氧化物的溶液或分散液时也可采用类似的制造方法。优选的氧化铝的分散液可如下得到:将铝醇盐在根据需要用酸催化剂进行了pH调节的水溶液中进行水解缩合,制为氧化铝的浆液,将其在特定量的酸的存在下进行反絮凝而得。

[0083] 将铝醇盐水解缩合时的反应体系的温度没有特别限定。该反应体系的温度通常为2~100℃的范围内。在水与铝醇盐接触时,溶液的温度上升,但伴随水解的进行则会副反应生成醇,在该醇的沸点比水低时,由于该醇的挥发,反应体系的温度有时无法上升至醇的沸点附近以上。这种情形中由于有时氧化铝的成长变慢,因而有效的是加热至95℃左右将醇除去。反应时间根据反应条件(酸催化剂的有无、量或种类等)而不同。反应时间通常为0.01~60小时的范围内,优选为0.1~12小时的范围内,更优选为0.1~6小时的范围内。此外,反应可在空气、二氧化碳、氮、氩等各种气体的气氛下进行。

[0084] 水解缩合时使用的水的量相对于铝醇盐优选为1~200摩尔倍,更优选为10~100摩尔倍。水的量小于1摩尔倍时,由于水解未充分进行,故不优选。而超过200摩尔倍时,由于制造效率降低或粘度变高,故不优选。在使用含有水的成分(例如盐酸或硝酸等)时,优选还考虑由该成分导入的水的量来决定水的使用量。

[0085] 作为水解缩合中使用的酸催化剂,可使用盐酸、硫酸、硝酸、对甲苯磺酸、苯甲酸、乙酸、乳酸、丁酸、碳酸、草酸、马来酸等。其中,优选盐酸、硫酸、硝酸、乙酸、乳酸、丁酸,更优选硝酸、乙酸。水解缩合时使用酸催化剂的情形中,优选以水解缩合前的pH为2.0~4.0的范围内的方式,对应于酸的种类而使用合适的量。

[0086] 可将由水解缩合而得的氧化铝的浆液直接作为氧化铝分散液使用,但通过将所得

氧化铝的浆液在特定量的酸的存在下进行加热而反絮凝,可得到透明且粘度稳定性优异的氧化铝的分散液。

[0087] 作为反絮凝时所使用的酸,可使用硝酸、盐酸、高氯酸、甲酸、乙酸、丙酸等 1 价的无机酸或有机酸。其中,优选硝酸、盐酸、乙酸,更优选硝酸、乙酸。

[0088] 使用硝酸或盐酸作为反絮凝时的酸时,其量相对于铝原子优选为 0.001 ~ 0.4 摩尔倍,更优选为 0.005 ~ 0.3 摩尔倍。小于 0.001 摩尔倍时,则有时产生反絮凝未充分进行、或需要非常长的时间等不良情况。而超过 0.4 摩尔倍时,则所得氧化铝的分散液的经时稳定性存在降低的倾向。

[0089] 另一方面,使用乙酸作为反絮凝时的酸时,其量相对于铝原子优选为 0.01 ~ 1.0 摩尔倍,更优选为 0.05 ~ 0.5 摩尔倍。小于 0.01 摩尔倍时,则有时产生反絮凝不充分进行、或需要非常长的时间等不良情况。而超过 1.0 摩尔倍时,则所得氧化铝的分散液的经时稳定性存在降低的倾向。

[0090] 在反絮凝时存在的酸可在水解缩合时添加,但在将水解缩合中副反应生成的醇除去时失去酸的情形中,优选以达到前述范围的量的方式再次添加。

[0091] 通过在 40 ~ 200°C 的范围内进行反絮凝,可在短时间内用适当使用量的酸进行反絮凝,制造具有规定的粒度、且粘度稳定性优异的氧化铝的分散液。反絮凝时的温度小于 40°C 时,反絮凝需要长时间,在超过 200°C 时,由提高温度获得的反絮凝速度的增加量也小,另一方面还需要高耐压容器等在经济方面不利,故不优选。

[0092] 反絮凝结束后,根据需要通过利用溶剂进行稀释或利用加热进行浓缩,可以得到具有规定浓度的氧化铝的分散液。其中,为了抑制增粘或凝胶化,在进行加热浓缩时,优选在减压下在 60°C 以下进行。

[0093] 供于与磷化合物(B)(作为组合物使用时,为含有磷化合物(B)的组合物)混合的金属氧化物(A)优选实质上不含磷原子。然而,例如由于制备金属氧化物(A)时的杂质的影响等,供于与磷化合物(B)(作为组合物使用时,为含有磷化合物(B)的组合物)混合的金属氧化物(A)中有时会混入少量的磷原子。因而,在不损害本发明的效果的范围内,供于与磷化合物(B)(作为组合物使用时,为含有磷化合物(B)的组合物)混合的金属氧化物(A)可以含有少量的磷原子。从得到水蒸汽阻挡性和其稳定性更优异的复合结构体的角度出发,供于与磷化合物(B)(作为组合物使用时,为含有磷化合物(B)的组合物)混合的金属氧化物(A)中所含的磷原子的含有率,以该金属氧化物(A)中所含的全部金属原子(M)的摩尔数为基准(100 摩尔%),优选为 30 摩尔%以下,更优选为 10 摩尔%以下,进一步优选为 5 摩尔%以下,特别优选为 1 摩尔%以下,还可以为 0 摩尔%。

[0094] 复合结构体所具有的层(Y)中具有金属氧化物(A)的粒子彼此通过来源于磷化合物(B)的磷原子而结合的特定结构,该层(Y)中的金属氧化物(A)的粒子的形状和尺寸、和供于与磷化合物(B)(作为组合物使用时,为含有磷化合物(B)的组合物)混合的金属氧化物(A)的粒子的形状和尺寸可以分别相同或不同。即,用作层(Y)的原料的金属氧化物(A)的粒子在形成层(Y)的过程中,形状和尺寸可以发生变化。特别是在使用后述涂布液(U)形成层(Y)的情形中,在涂布液(U)中、或在可用于形成该涂布液(U)的后述液体(S)中、或者在将涂布液(U)涂布于基材(X)上之后的各步骤中,形状和尺寸有时发生变化。

[0095] [磷化合物(B)]

[0096] 磷化合物(B)含有能够与金属氧化物(A)反应的部位,典型地含有多个这种部位。在优选的一例中,磷化合物(B)含有2~20个这种部位(原子团或官能团)。这种部位的实例包括能够与存在于金属氧化物(A)的表面的官能团(例如羟基)反应的部位。例如,这种部位的实例包括直接键合于磷原子的卤素原子、或直接键合于磷原子的氧原子。这些卤素原子或氧原子可以与存在于金属氧化物(A)的表面的羟基发生缩合反应(水解缩合反应)。存在于金属氧化物(A)的表面的官能团(例如羟基)通常与构成金属氧化物(A)的金属原子(M)键合。

[0097] 作为磷化合物(B),例如可使用具有卤素原子或氧原子直接键合于磷原子的结构的磷化合物,由于使用这种磷化合物(B),可以通过与存在于金属氧化物(A)的表面的羟基(水解)缩合而键合。磷化合物(B)可以具有1个磷原子,也可以具有2个以上的磷原子。

[0098] 磷化合物(B)可以是选自磷酸、多磷酸、亚磷酸、膦酸和它们的衍生物中的至少1种化合物。作为多磷酸的具体例,可举出:焦磷酸、三磷酸、4个以上的磷酸缩合而成的多磷酸等。作为上述衍生物的实例,可举出:磷酸、多磷酸、亚磷酸、膦酸的盐、(偏酯)酯化合物、卤化物(氯化物等)、脱水物(五氧化二磷等)等。此外,膦酸的衍生物的实例还包括:与膦酸(H-P(=O)(OH)₂)的磷原子直接键合的氢原子被可具有各种官能团的烷基所取代的化合物(例如,次氨基三(亚甲基膦酸)、N,N,N',N'-亚乙基二胺四(亚甲基膦酸)等)、或其盐、(偏酯)酯化合物、卤化物和脱水物。进而,磷酸化淀粉等含有磷原子的有机高分子也可作为前述磷化合物(B)使用。这些磷化合物(B)可以单独使用1种,也可以并用2种以上。这些磷化合物(B)中,从使用后述涂布液(U)形成层(Y)时的涂布液(U)的稳定性和所得复合结构体的水蒸汽阻挡性更优异的角度出发,优选单独使用磷酸、或并用磷酸与磷酸以外的磷化合物。

[0099] 如上所述,复合结构体所具有的前述层(Y)含有反应产物(R),前述反应产物(R)是至少金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而成的反应产物。这种反应产物可通过使金属氧化物(A)与磷化合物(B)混合并反应而形成。供于与金属氧化物(A)混合(临混合前)的磷化合物(B)可以是磷化合物(B)本身,也可以是含有磷化合物(B)的组合物形态,优选为含有磷化合物(B)的组合物形态。在优选的一例中,以将磷化合物(B)溶解于溶剂而得的溶液的形态将磷化合物(B)与金属氧化物(A)混合。此时的溶剂可以使用任意溶剂,可举出水或含水的混合溶剂作为优选的溶剂。

[0100] 对供于与金属氧化物(A)混合的磷化合物(B)或含有磷化合物(B)的组合物来说,从得到水蒸汽阻挡性和其稳定性更优异的复合结构体的角度出发,优选金属原子的含有率降低。供于与金属氧化物(A)混合的磷化合物(B)或含有磷化合物(B)的组合物中所含的金属原子的含有率,以该磷化合物(B)或含有磷化合物(B)的组合物中所含的全部磷原子的摩尔数为基准(100摩尔%),优选为100摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以下,特别优选为1摩尔%以下,还可以为0摩尔%。

[0101] [反应产物(R)]

[0102] 反应产物(R)包括通过仅金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而生成反应产物。此外,反应产物(R)还包括通过金属氧化物(A)和磷化合物(B)以及进一步的其它化合物反应而生成反应产物。反应产物(R)可通过后述制造方法中说明的方法来形成。

[0103] [金属氧化物(A)和磷化合物(B)的比率]

[0104] 层(Y)中,构成金属氧化物(A)的金属原子的摩尔数 N_M 和来源于磷化合物(B)的磷原子的摩尔数 N_P 优选满足 $1.0 \leq (\text{摩尔数 } N_M) / (\text{摩尔数 } N_P) \leq 3.6$ 的关系,更优选满足 $1.1 \leq (\text{摩尔数 } N_M) / (\text{摩尔数 } N_P) \leq 3.0$ 的关系。 $(\text{摩尔数 } N_M) / (\text{摩尔数 } N_P)$ 的值若超过3.6,则金属氧化物(A)相对于磷化合物(B)变得过量,金属氧化物(A)的粒子彼此的结合变得不充分,此外,由于存在于金属氧化物(A)的表面的羟基的量变多,因而存在水蒸汽阻挡性和其稳定性降低的倾向。另一方面, $(\text{摩尔数 } N_M) / (\text{摩尔数 } N_P)$ 的值若小于1.0,则磷化合物(B)相对于金属氧化物(A)变得过量,不参与和金属氧化物(A)结合的多余的磷化合物(B)变多,此外,来源于磷化合物(B)的羟基的量容易变多,仍旧存在水蒸汽阻挡性和其稳定性降低的倾向。

[0105] 应予说明,上述比值可以通过用于形成层(Y)的涂布液中的金属氧化物(A)的量与磷化合物(B)的量之比来调整。层(Y)中的摩尔数 N_M 和摩尔数 N_P 之比通常与作为涂布液中的比例的构成金属氧化物(A)的金属原子的摩尔数和构成磷化合物(B)的磷原子的摩尔数之比相同。

[0106] [聚合物(C)]

[0107] 层(Y)可以进一步含有特定的聚合物(C)。聚合物(C)是具有选自羟基、羧基、酸酐基和羧基的盐中的至少1种官能团(f)的聚合物。复合结构体所具有的层(Y)中,聚合物(C)可通过其所具有的官能团(f)直接或间接地与金属氧化物(A)的粒子和来源于磷化合物(B)的磷原子中的一者或两者键合。此外,复合结构体所具有的层(Y)中,反应产物(R)还可具有聚合物(C)与金属氧化物(A)或磷化合物(B)进行反应等而产生的聚合物(C)部分。应予说明,在本说明书中,满足作为磷化合物(B)的要件并且含有官能团(f)的聚合物并不包含在聚合物(C)中,而是视为磷化合物(B)。

[0108] 作为聚合物(C),可以使用含有具有官能团(f)的构成单元的聚合物。作为这种构成单元的具体例,可举出具有1个以上乙烯醇单元、丙烯酸单元、甲基丙烯酸单元、马来酸单元、衣康酸单元、马来酸酐单元、邻苯二甲酸酐单元等官能团(f)的构成单元。聚合物(C)可以仅含有1种具有官能团(f)的构成单元,也可以含有2种以上具有官能团(f)的构成单元。

[0109] 为了得到具有更优异水蒸汽阻挡性和其稳定性的复合结构体,具有官能团(f)的构成单元在聚合物(C)的全部构成单元中所占的比例优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为40摩尔%以上,特别优选为70摩尔%以上,还可以为100摩尔%。

[0110] 由具有官能团(f)的构成单元和其以外的其它构成单元构成聚合物(C)时,该其它构成单元的种类没有特别限定。该其它构成单元的实例包括:丙烯酸甲酯单元、甲基丙烯酸甲酯单元、丙烯酸乙酯单元、甲基丙烯酸乙酯单元、丙烯酸丁酯单元、和甲基丙烯酸丁酯单元等衍生自(甲基)丙烯酸酯的构成单元;甲酸乙烯酯单元和乙酸乙烯酯单元等衍生自乙烯基酯的构成单元;苯乙烯单元和对苯乙烯磺酸单元等衍生自芳香族乙烯基的构成单元;乙烯单元、丙烯单元、和异丁烯单元等衍生自烯烃的构成单元等。聚合物(C)含有2种以上的构成单元时,该聚合物(C)可以是交替共聚物、无规共聚物、嵌段共聚物、和递变型共聚物中的任一者。

[0111] 作为具有羟基的聚合物(C)的具体例,可举出:聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯的部分皂化物、聚乙二醇、聚羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、淀粉等多糖类、由多糖类衍生的多糖类衍生

物等。作为具有羧基、酸酐基或羧基的盐的聚合物(C)的具体例,可举出:聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚(丙烯酸/甲基丙烯酸)和它们的盐等。此外,作为含有不含官能团(f)的构成单元的聚合物(C)的具体例,可举出:乙烯-乙烯醇共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物、异丁烯-马来酸酐交替共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物的皂化物等。为了得到具有更优异水蒸汽阻挡性和其稳定性的复合结构体,聚合物(C)优选为选自聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、多糖类、聚丙烯酸、聚丙烯酸的盐、聚甲基丙烯酸和聚甲基丙烯酸的盐中的至少1种聚合物。

[0112] 聚合物(C)的分子量没有特别限制。为了得到具有更优异水蒸汽阻挡性和力学物性(落下冲击强度等)的复合结构体,聚合物(C)的数均分子量优选为5000以上,更优选为8000以上,进一步优选为10000以上。聚合物(C)的数均分子量的上限没有特别限定,例如为1500000以下。

[0113] 为了进一步提高水蒸汽阻挡性,以层(Y)的质量为基准(100质量%),层(Y)中的聚合物(C)的含有率优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,还可以为20质量%以下。聚合物(C)可以与层(Y)中的其它成分反应,也可以不反应。应予说明,本说明书中,聚合物(C)与其它成分反应的情形,也表述为聚合物(C)。例如,聚合物(C)与金属氧化物(A)、和/或来源于磷化合物(B)的磷原子结合的情形,也表述为聚合物(C)。此时,上述聚合物(C)的含有率是将与金属氧化物(A)和/或磷原子结合前的聚合物(C)的质量除以层(Y)的质量来计算。

[0114] 复合结构体所具有的层(Y)可以仅由至少金属氧化物(A)和磷化合物(B)反应而成的反应产物(R)(其中,包括具有聚合物(C)部分的反应产物)构成,也可以仅由该反应产物(R)和未反应的聚合物(C)构成,但还可以进一步含有其它成分。

[0115] 作为上述的其它成分,可举出例如:碳酸盐、盐酸盐、硝酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硼酸盐、铝酸盐等无机酸金属盐;草酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、硬脂酸盐等有机酸金属盐;乙酰丙酮金属络合物(乙酰丙酮铝等)、环戊二烯基金属络合物(二茂钛等)、氰基金属络合物等金属络合物;层状粘土化合物;交联剂;聚合物(C)以外的高分子化合物;增塑剂;抗氧化剂;紫外线吸收剂;阻燃剂等。

[0116] 复合结构体中的层(Y)中的上述其它成分的含有率优选为50质量%以下,更优选为20质量%以下,进一步优选为10质量%以下,特别优选为5质量%以下,还可以为0质量%(不含其它成分)。

[0117] [层(Y)的厚度]

[0118] 本发明的复合结构体所具有的层(Y)的厚度(复合结构体具有2层以上的层(Y)时为各层(Y)的厚度的总计)优选为4.0 μm 以下,更优选为2.0 μm 以下,进一步优选为1.0 μm 以下,特别优选为0.9 μm 以下。通过使层(Y)变薄,可以将印刷、层合等加工时的复合结构体的尺寸变化抑制较低,可以进一步增大复合结构体的柔软性,使其力学特性接近于基材自身的力学特性。

[0119] 本发明的复合结构体中,层(Y)的厚度的总计为1.0 μm 以下(例如0.5 μm 以下)时,也可以使85 $^{\circ}\text{C}$ 、85/0%RH的条件下的透湿度为5g/(m^2day)以下。这里,“85/0%RH”意指相对于复合结构体,一侧的相对湿度为85%且另一侧的相对湿度为0%。此外,层(Y)的厚度(复合结构体具有2层以上的层(Y)时为各层(Y)的厚度的总计)优选为0.1 μm 以上(例如

0.2 μm 以上)。应予说明,从使本发明的复合结构体的水蒸汽阻挡性变得更为良好的观点出发,每 1 层层(Y)的厚度优选为 0.05 μm 以上(例如 0.15 μm 以上)。层(Y)的厚度可通过层(Y)的形成中所用的后述涂布液(U)的浓度、或其涂布方法来控制。

[0120] [基材(X)]

[0121] 本发明的复合结构体所具有的基材(X)的材质没有特别限制,可以使用由各种材质制成的基材。作为基材(X)的材质,可举出例如:热塑性树脂、热固性树脂等树脂;布帛、纸类等纤维聚集体;木材;玻璃;金属;金属氧化物等。应予说明,基材还可以是由多种材质制成的复合构成或多层构成。

[0122] 基材(X)的形态没有特别限制,可以是膜或片等层状的基材,也可以是具有球、多面体和管等立体形状的各种成形体。其中,在将复合结构体(层叠结构体)用作用于包装食品等的包装材料或太阳能电池构件等时,层状的基材特别有用。

[0123] 作为层状的基材,可举出例如:含有选自热塑性树脂膜层、热固性树脂膜层、纤维聚合物片(布帛、纸等)层、木材片层、玻璃层、无机蒸镀层和金属箔层中的至少 1 种层的单层或多层的基材。其中,优选为含有选自热塑性树脂膜层、纸层和无机蒸镀层中的至少 1 种层的基材,此时的基材可以为单层,也可以为多层。使用了这种基材的复合结构体(层叠结构体)的加工为包装材料的加工性或用作包装材料时的各种特性优异。

[0124] 作为形成热塑性树脂膜层的热塑性树脂膜,可举出例如:将聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯或它们的共聚物等聚酯系树脂;尼龙-6、尼龙-66、尼龙-12 等聚酰胺系树脂;聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物等含羟基聚合物;聚苯乙烯;聚(甲基)丙烯酸酯;聚丙烯腈;聚乙酸乙烯酯;聚碳酸酯;聚芳酯;再生纤维素;聚酰亚胺;聚醚酰亚胺;聚砜;聚醚砜;聚醚醚酮;离聚物树脂等热塑性树脂进行成形加工而得的膜。作为可作用于包装食品等的包装材料的层叠体的基材,优选为由聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙-6 或尼龙-66 制成的膜。在包装材料以外的用途中,除了形成上述热塑性膜层的热塑性树脂之外,还优选聚(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物、间规立构聚苯乙烯、环状聚烯烃、环状烯烃共聚物、多乙酰基纤维素、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯醇缩丁醛、聚氯乙烯、聚甲基戊烯等。

[0125] 热塑性树脂膜可以是拉伸膜,也可以是未拉伸膜。从所得复合结构体的加工适合性(印刷或层合等)优异的角度出发,优选为拉伸膜、特别优选为双轴拉伸膜。双轴拉伸膜可以用同时双轴拉伸法、逐次双轴拉伸法、和筒式拉伸法中任一方法制造得到的双轴拉伸膜。

[0126] 作为纸层中所用的纸,可举出例如:牛皮纸、上等纸、模造纸、玻璃纸、羊皮纸、合成纸、白板纸、马尼拉纸板、奶制品纸盒纸板、纸杯用纸、象牙纸等。通过使用含有纸层的基材,可以得到纸容器用的层叠结构体。

[0127] 无机蒸镀层优选具有对氧气和水蒸汽的阻挡性。无机蒸镀层可适宜使用如铝等金属蒸镀层那样具有遮光性的无机蒸镀层、或具有透明性的无机蒸镀层。无机蒸镀层可通过在基体上蒸镀无机物来形成,可以将基体上形成有无机蒸镀层的层叠体整体作为多层构成的基材(X)使用。作为具有透明性的无机蒸镀层,可举出例如:由氧化铝、氧化硅、氮化硅、氧化镁、氧化锡、或它们的混合物等无机氧化物形成的层;由氮化硅、碳氮化硅等无机氮

化物形成的层；由碳化硅等无机碳化物形成的层等。其中，从对氧气和水蒸汽的阻挡性优异的观点出发，优选为由氧化铝、氧化硅、氧化镁、氮化硅形成的层。

[0128] 无机蒸镀层的优选的厚度根据构成无机蒸镀层的成分的种类而不同，通常为 2 ~ 500nm 的范围内。在该范围内，可以选择使复合结构体的阻挡性和机械物性变得良好的厚度。若无机蒸镀层的厚度小于 2nm，则无机蒸镀层对氧气和水蒸汽的阻挡性表现的重现性有降低的倾向，此外，无机蒸镀层也有时不表现充分的阻挡性。此外，若无机蒸镀层的厚度超过 500nm，则在使复合结构体拉伸或屈曲时，无机蒸镀层的阻挡性有容易降低的倾向。无机蒸镀层的厚度更优选在 5 ~ 200nm 的范围，进一步优选在 10 ~ 100nm 的范围。

[0129] 作为无机蒸镀层的形成方法，可举出：真空蒸镀法、溅射法、离子镀覆法、化学气相成长法(CVD)等。其中，从生产率的观点出发，优选真空蒸镀法。作为进行真空蒸镀时的加热方式，优选为电子射线加热方式、电阻加热方式和感应加热方式中的任一者。此外，为了提高无机蒸镀层与形成有该无机蒸镀层的基体的密合性以及无机蒸镀层的致密性，可以采用等离子体辅助法或离子束辅助法来进行蒸镀。此外，为了提高无机蒸镀层的透明性，也可以采用通过在蒸镀之际吹送氧气等来产生反应的反应蒸镀法。

[0130] 基材(X)为层状时，从所得复合结构体的机械强度和加工性变得良好的观点出发，其厚度优选在 1 ~ 200 μm 的范围、更优选在 5 ~ 100 μm 的范围、进一步优选在 7 ~ 60 μm 的范围。

[0131] [粘接层(H)]

[0132] 本发明的复合结构体中，层(Y)可以以与基材(X)直接接触的方式层叠，但也可以通过配置于基材(X)和层(Y)之间的粘接层(H)将层(Y)层叠于基材(X)上。通过该构成，有时可以提高基材(X)和层(Y)的粘接性。粘接层(H)可以用粘接性树脂形成。由粘接性树脂制成的粘接层(H)可通过用公知的锚涂剂处理基材(X)的表面，或者在基材(X)的表面涂布公知的粘接剂来形成。作为该粘接剂，优选为将多异氰酸酯成分和多元醇成分混合并使其反应的双组份反应型聚氨酯系粘接剂。此外，有时通过在锚涂剂或粘接剂中加入公知的硅烷偶联剂等少量的添加剂，可进一步提高粘接性。作为硅烷偶联剂的适宜的实例，可举出具有异氰酸酯基、环氧基、氨基、酰脲基、巯基等反应性基团的硅烷偶联剂。将基材(X)和层(Y)通过粘接层(H)牢固粘接，由此在对本发明的复合结构体实施印刷或层合等加工时，可以更有效地抑制水蒸汽阻挡性和外观的恶化。

[0133] 通过将粘接层(H)加厚，可以提高本发明的复合结构体的强度。但是，若将粘接层(H)过于加厚，则有外观变差的倾向。粘接层(H)的厚度优选在 0.03 ~ 0.18 μm 的范围。通过该构成，在对本发明的复合结构体实施印刷或层合等加工时，可以更有效地抑制水蒸汽阻挡性和外观的恶化，进而还可提高使用了本发明的复合结构体的包装材料的落下强度。粘接层(H)的厚度更优选在 0.04 ~ 0.14 μm 的范围、进一步优选在 0.05 ~ 0.10 μm 的范围。

[0134] [复合结构体的构成]

[0135] 本发明的复合结构体(层叠体)可以仅由基材(X)和层(Y)构成，也可以仅由基材(X)、层(Y)和粘接层(H)构成。本发明的复合结构体可以含有多个层(Y)。此外，本发明的复合结构体可进一步含有基材(X)、层(Y)和粘接层(H)以外的其它构件(例如热塑性树脂膜层、纸层、无机蒸镀层等其它层等)。具有这种其它构件(其它层等)的本发明的复合结构

体可如下制造：在基材(X)上直接或通过粘接层(H)层叠层(Y)后,进而将该其它构件(其它层等)直接或通过粘接层粘接或形成。通过使这种其它构件(其它层等)包含在复合结构体中,可以提高复合结构体的特性、或赋予新的特性。例如,可以对本发明的复合结构体赋予热封性、或进一步提高阻挡性和力学物性。

[0136] 特别地,通过使本发明的复合结构体的最表面层为聚烯烃层,可以对复合结构体赋予热封性、或使复合结构体的力学特性提高。从提高热封性或力学特性等观点出发,聚烯烃优选为聚丙烯或聚乙烯。此外,为了提高复合结构体的力学特性,作为其它层,优选层叠自由聚酯制成的膜、由聚酰胺制成的膜、和由含羟基的聚合物制成的膜中的至少 1 种膜。从提高力学特性的观点出发,聚酯优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚酰胺优选为尼龙-6,含羟基的聚合物优选为乙烯-乙醇共聚物。应予说明,各层之间可根据需要设置锚涂层或由粘接剂制成的层。

[0137] 此外,特别是在本发明的复合结构体含有多个层(Y)时,意外地发现水蒸汽阻挡性大幅提高。这样的复合结构体可通过层叠多个将层(Y)层叠于基材(X)而成的层叠体来得到,也可通过将层(Y)层叠于基材(X)的两面来得到。从经济性的观点出发,理想的是后者。

[0138] 本发明的复合结构体可以含有配置于一个表面或两个表面的表面保护层。作为表面保护层,优选为由不易受损的树脂制成的层。此外,如太阳能电池那样有时在室外利用的装置的表面保护层优选为由耐候性(例如耐光性)高的树脂制成。此外,在保护需要使光透过的面时,优选透光性高的表面保护层。表面保护层(表面保护膜)的材料实例包括:丙烯酸类树脂、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚四氟乙烯、4-氟化乙烯-全氯烷氧基共聚物、4-氟化乙烯-6-氟化丙烯共聚物、2-乙烯-4-氟化乙烯共聚物、聚3-氟氯乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟化乙烯。一例复合结构体含有配置于一个表面的丙烯酸类树脂层。应予说明,为了提高表面保护层的耐久性,可以在表面保护层中添加各种添加剂(例如紫外线吸收剂)。耐候性高的表面保护层的优选的一例是添加有紫外线吸收剂的丙烯酸类树脂层。紫外线吸收剂的实例包括公知的紫外线吸收剂,例如包括:苯并三唑系、二苯甲酮系、水杨酸酯系、氰基丙烯酸酯系、镍系、三嗪系的紫外线吸收剂。此外,还可并用其它稳定剂、光稳定剂、抗氧化剂等。

[0139] 表面保护层被层叠于基材与水蒸汽阻挡层的层叠膜(以下,有时称为“水蒸汽阻挡膜”)。在水蒸汽阻挡膜上层叠表面保护层的方法没有限定,例如,可以使用粘接层将两者粘接。粘接层可以根据表面保护层的种类来选择。例如,在表面保护层为丙烯酸类树脂膜的情形中,粘接层可使用聚乙烯醇缩醛(例如聚乙烯醇缩丁醛)。此时,可以将水蒸汽阻挡膜和表面保护层通过粘接层进行热层合。

[0140] 此外,本发明的复合结构体还可以通过将至少 1 层的层(Y)、和至少 1 层的其它层(包含基材)层叠而形成。其它层的实例包括:聚酯层、聚酰胺层、聚烯烃层(可以为含颜料的聚烯烃层、耐热性聚烯烃层、或双轴拉伸耐热性聚烯烃层)、含羟基的聚合物层(例如乙烯-乙醇共聚物层)、纸层、无机蒸镀膜层、热塑性弹性体层、和粘接层等。复合结构体只要包括基材和层(Y),则对上述其它层和层(Y)的数目以及层叠顺序没有特别限制。应予说明,上述其它层可以替换为由其材料制成的成形体(具有立体形状的成形体)。

[0141] 本发明的复合结构体的构成的具体例如下所示。应予说明,以下的具体例中,各层可以替换为由其材料制成的成形体(具有立体形状的成形体)。此外,复合结构体可以具有

粘接层(H)等粘接层,以下具体例中省略该粘接层的记载。

- [0142] (1)层(Y)/聚酯层、
- [0143] (2)层(Y)/聚酯层/层(Y)、
- [0144] (3)层(Y)/聚酰胺层、
- [0145] (4)层(Y)/聚酰胺层/层(Y)、
- [0146] (5)层(Y)/聚烯烃层、
- [0147] (6)层(Y)/聚烯烃层/层(Y)、
- [0148] (7)层(Y)/含羟基的聚合物层、
- [0149] (8)层(Y)/含羟基的聚合物层/层(Y)、
- [0150] (9)层(Y)/纸层、
- [0151] (10)层(Y)/纸层/层(Y)、
- [0152] (11)层(Y)/无机蒸镀层/聚酯层、
- [0153] (12)层(Y)/无机蒸镀层/聚酰胺层、
- [0154] (13)层(Y)/无机蒸镀层/聚烯烃层、
- [0155] (14)层(Y)/无机蒸镀层/含羟基的聚合物层、
- [0156] (15)层(Y)/聚酯层/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0157] (16)层(Y)/聚酯层/层(Y)/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0158] (17)聚酯层/层(Y)/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0159] (18)层(Y)/聚酰胺层/聚酯层/聚烯烃层、
- [0160] (19)层(Y)/聚酰胺层/层(Y)/聚酯层/聚烯烃层、
- [0161] (20)聚酰胺层/层(Y)/聚酯层/聚烯烃层、
- [0162] (21)层(Y)/聚烯烃层/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0163] (22)层(Y)/聚烯烃层/层(Y)/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0164] (23)聚烯烃层/层(Y)/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0165] (24)层(Y)/聚烯烃层/聚烯烃层、
- [0166] (25)层(Y)/聚烯烃层/层(Y)/聚烯烃层、
- [0167] (26)聚烯烃层/层(Y)/聚烯烃层、
- [0168] (27)层(Y)/聚酯层/聚烯烃层、
- [0169] (28)层(Y)/聚酯层/层(Y)/聚烯烃层、
- [0170] (29)聚酯层/层(Y)/聚烯烃层、
- [0171] (30)层(Y)/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0172] (31)层(Y)/聚酰胺层/层(Y)/聚烯烃层、
- [0173] (32)聚酰胺层/层(Y)/聚烯烃层、
- [0174] (33)层(Y)/聚酯层/纸层、
- [0175] (34)层(Y)/聚酰胺层/纸层、
- [0176] (35)层(Y)/聚烯烃层/纸层、
- [0177] (36)聚烯烃层/纸层/聚烯烃层/层(Y)/聚酯层/聚烯烃层、
- [0178] (37)聚烯烃层/纸层/聚烯烃层/层(Y)/聚酰胺层/聚烯烃层、
- [0179] (38)聚烯烃层/纸层/聚烯烃层/层(Y)/聚烯烃层、

[0180] (39) 纸层 / 聚烯烃层 / 层(Y) / 聚酯层 / 聚烯烃层、

[0181] (40) 聚烯烃层 / 纸层 / 层(Y) / 聚烯烃层、

[0182] (41) 纸层 / 层(Y) / 聚酯层 / 聚烯烃层、

[0183] (42) 纸层 / 层(Y) / 聚烯烃层、

[0184] (43) 层(Y) / 纸层 / 聚烯烃层、

[0185] (44) 层(Y) / 聚酯层 / 纸层 / 聚烯烃层、

[0186] (45) 聚烯烃层 / 纸层 / 聚烯烃层 / 层(Y) / 聚烯烃层 / 含羟基的聚合物层、

[0187] (46) 聚烯烃层 / 纸层 / 聚烯烃层 / 层(Y) / 聚烯烃层 / 聚酰胺层、

[0188] (47) 聚烯烃层 / 纸层 / 聚烯烃层 / 层(Y) / 聚烯烃层 / 聚酯层。

[0189] 根据本发明,可以得到满足以下 1 种、2 种或全部性能的复合结构体。在优选的一例中,层(Y)的厚度(复合结构体具有 2 层以上的层(Y)时为各层(Y)的厚度的总计)为 $1.0 \mu\text{m}$ 以下(例如为 $0.5 \mu\text{m}$ 以上且 $1.0 \mu\text{m}$ 以下)的复合结构体满足以下至少 1 种性能。应予说明,透湿度的测定条件的详细内容将在实施例进行说明。

[0190] (性能 1)在 85°C 、 $85/0\%\text{RH}$ 的条件下持续 100 小时测定透湿度时,0 ~ 100 小时(测定开始 ~ 100 小时)的平均透湿度为 $5\text{g}/(\text{m}^2\text{day})$ 以下。

[0191] (性能 2)在 85°C 、 $85/0\%\text{RH}$ 的条件下持续 2000 小时测定透湿度时,1900 ~ 2000 小时的平均透湿度为 $5\text{g}/(\text{m}^2\text{day})$ 以下。

[0192] (性能 3)在 40°C 、 $90/0\%\text{RH}$ 的条件下,透湿度为 $0.1\text{g}/(\text{m}^2\text{day})$ 以下。

[0193] [用途]

[0194] 本发明的复合结构体的水蒸汽阻挡性和其稳定性优异,且在高温高湿下使用时也可将水蒸汽阻挡性长期维持高水平。此外,根据本发明,可得到外观优异的复合结构体。因而,本发明的复合结构体可适用于各种用途。例如,本发明的产品是含有本发明的复合结构体的产品,其中,该复合结构体被用于包装材料、太阳能电池构件或显示器构件。

[0195] 本发明的复合结构体特别优选用作包装材料。包装材料以外的用途的实例包括: LCD 用基板膜、有机 EL 用基板膜、电子纸用基板膜、电子装置用密封膜、PDP 用膜、LED 用膜、IC 标签用膜、太阳能电池用背板、太阳能电池用保护膜等电子装置相关膜、光通信用构件、电子仪器用挠性膜、燃料电池用隔膜、燃料电池用密封膜、各种功能性膜的基板膜。

[0196] 本发明的复合结构体可以用于替代保护太阳能电池表面的玻璃。即,通过使用本发明的复合结构体,可以避免使用实质上不具有挠性的厚玻璃基板。但在含有厚玻璃基板的太阳能电池中,也可以使用本发明的复合结构体。

[0197] 通过将本发明的保护膜固定在太阳能电池的规定面上,可以得到本发明的太阳能电池。固定保护膜的方法没有特别限定。保护膜可通过公知的方法固定,例如,可使用 OCA (OPTICAL CLEAR ADHESIVE) 等粘接层进行固定(粘接)。具体地,可使用与保护膜分开的粘接层进行层叠,也可使用包含粘接层的保护膜进行层叠。粘接层没有特别限定,可使用公知的粘接层、或上述粘接层。粘接层的实例包括发挥粘接层功能的膜。

[0198] 对使用本发明的复合层叠体的太阳能电池没有特别限定。太阳能电池的实例包括: 硅系太阳能电池、化合物半导体太阳能电池、有机太阳能电池等。硅系太阳能电池的实例包括: 单晶硅太阳能电池、多晶硅太阳能电池、非晶质硅太阳能电池等。化合物太阳能电池的实例包括: III-V 族化合物半导体太阳能电池、II-VI 族化合物半导体太阳能电池、

I-III-VI 族化合物半导体太阳能电池等。此外,太阳能电池可以是多个电池单元串联连接而成的集聚形的太阳能电池,也可以不是集聚形的太阳能电池。

[0199] 该包装材料可适用于各种用途,优选用于要求对氧或水蒸汽的阻挡性的用途、或包装材料的内部被各种功能性气体所置换的用途。例如,本发明的包装材料可优选用作食品用包装材料(特别是蒸煮食品用的包装材料)。作为蒸煮食品用的包装材料使用时,特别优选用于自立袋等具有折叠线的形态。此外,本发明的包装材料除了食品用包装材料以外,还可优选用于包装农药、医药等药品;医疗器材;机械部件、精密材料等产业资材;衣物等的包装材料。

[0200] 此外,本发明的包装材料可以加工成各种成形品使用。这种成形品可以是立式制袋填充密封袋(vertical form fill seal pouch)、真空包装袋、带咀袋(spout pouch)、层合管容器、输液袋、容器用盖材料、纸容器或真空绝热体。此外,本发明的成形品还可以是真空绝热体以外的成形品。

[0201] 对上述成形品(例如立式制袋填充密封袋等)进行热封。进行热封时,通常需要在作为成形品的内侧的一侧、或者作为成形品的内侧的一侧和作为外侧的一侧这两侧配置能够热封的层。能够热封的层仅位于作为成形品(袋)的内侧的一侧时,通常主体部的密封为对接缝密封。能够热封的层位于作为成形品的内侧的一侧和作为外侧的一侧这两侧时,通常主体部的密封为搭接缝密封。作为能够热封的层,优选为聚烯烃层(以下,有时记为“PO层”)。

[0202] 含有本发明的复合结构体的成形品可以是包装例如液体、粘稠体、粉体、固体零碎物、或组合它们而成的食品或饮料物等的立式制袋填充密封袋。含有本发明的复合结构体的立式制袋填充密封袋由于阻气性和水蒸汽阻挡性优异、且在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性,因而利用该立式制袋填充密封袋可以长期抑制内容物的品质劣化。

[0203] 以下,有时将含有基材(X)和层叠于基材(X)的层(Y)的多层膜称为阻挡性多层膜。该阻挡性多层膜也是本发明的复合结构体的1种。阻挡性多层膜中可以层叠有用于赋予各种特性(例如热封性)的层。例如,本发明的复合结构体可具有:阻挡性多层膜/粘接层/聚烯烃层、或聚烯烃层/粘接层/阻挡性多层膜/粘接层/聚烯烃层等构成。即,本发明的复合结构体可含有配置于一最表面的聚烯烃层。此外,本发明的复合结构体还可含有配置于一最表面的第1聚烯烃层、和配置于另一最表面的第2聚烯烃层。第1聚烯烃层和第2聚烯烃层可以相同或不同。

[0204] 立式制袋填充密封袋可通过将至少1层的阻挡性多层膜、和至少1层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酯层、聚酰胺层、聚烯烃层、纸层、无机蒸镀膜层、EVOH层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0205] 作为立式制袋填充密封袋特别优选的复合结构体的构成可举出:阻挡性多层膜/聚酰胺层/PO层、阻挡性多层膜/PO层、PO层/阻挡性多层膜/PO层等构成。这些构成中,作为阻挡性多层膜的基材,可使用例如聚酰胺膜。该立式制袋填充密封袋在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性。构成上述立式制袋填充密封袋的各层的层与层之间可以设置粘接层。此外,本发明的复合结构体的层(Y)位于基材的单面时,层(Y)可以朝向该立式制袋填充密封袋的外侧和内侧的任一方向。

[0206] 含有本发明的复合结构体的成形品可以是包装含有固体成分的食品等的真空包装袋。该真空包装袋的阻气性和水蒸汽阻挡性优异、且在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性。因而,该真空包装袋的阻挡性经过长时期也基本不降低。该真空包装袋柔软,且易于与含固体成分的食品密合,因而真空包装时的脱气容易。因而,该真空包装袋可以减少真空包装体内的残留氧,食品的长期保存性优异。此外,由于真空包装后不易产生有棱角、或有折弯的部分,因而不易产生针孔或裂纹等缺陷。此外,通过该真空包装袋,可以抑制真空包装袋彼此、真空包装袋和瓦楞纸板的摩擦造成的针孔的产生。此外,该真空包装袋由于阻气性和水蒸汽阻挡性优异、且在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性,因而可以长期抑制内容物(例如食品)的品质劣化。

[0207] 真空包装袋可通过将至少 1 层的阻挡性多层膜、和至少 1 层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酯层、聚酰胺层、聚烯烃层、无机蒸镀膜层、EVOH 层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0208] 作为真空包装袋特别优选的复合结构体的构成可举出:阻挡性多层膜/聚酰胺层/PO 层、和聚酰胺层/阻挡性多层膜/PO 层等构成。这些构成中,作为阻挡性多层膜的基材,可使用例如聚酰胺膜。使用这种复合结构体的真空包装袋在真空包装后、或真空包装加热杀菌后的阻挡性特别优异。上述各层的层间也可设置粘接层。此外,层(Y)仅层叠于基材的单面时,相对于基材,层(Y)可以位于真空包装袋的外侧或内侧。

[0209] 含有本发明的复合结构体的成形品还可以是包装各种液状物质的带咀袋。该带咀袋可用作液体饮料(例如清凉饮料)、胶体饮料、酸奶、果汁、调味品、功能性水、流食等的容器。此外,该带咀袋还可优选用作氨基酸输液剂、电解质输液剂、糖质输液剂、输液用脂肪乳剂等液状医药品的容器。该带咀袋的阻气性和水蒸汽阻挡性优异、且在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性。因此,通过使用该带咀袋,可在输送后、长期保存后也防止内容物的变质。此外,该带咀袋的透明性良好,因而容易确认内容物、容易确认劣化造成的内容物的变质。

[0210] 带咀袋可通过将至少 1 层的阻挡性多层膜、和至少 1 层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酯层、聚酰胺层、聚烯烃层、无机蒸镀膜层、EVOH 层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0211] 作为带咀袋特别优选的复合结构体的构成可举出:阻挡性多层膜/聚酰胺层/PO 层、和聚酰胺层/阻挡性多层膜/PO 层等构成。上述各层的层间也可设置粘接层。此外,层(Y)仅层叠于基材的单面时,相对于基材,阻气层可以位于带咀袋的外侧或内侧。

[0212] 含有本发明的复合结构体的成形品可以是包装化妆品、药品、医药品、食品、牙膏等的层合管容器。该层合管容器的阻气性和水蒸汽阻挡性优异、且在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性。此外,该层合管容器的透明性良好,因而容易确认内容物、容易确认劣化造成的内容物的变质。

[0213] 层合管容器可通过将至少 1 层的阻挡性多层膜、和至少 1 层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酰胺层、聚烯烃层(可以是含颜料的聚烯烃层)、无机蒸镀膜层、EVOH 层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0214] 作为层合管容器特别优选的构成可举出:PO 层/阻挡性多层膜/PO 层、和 PO 层/

含颜料的 PO 层 / PO 层 / 阻挡性多层膜 / PO 层等构成。上述各层的层间也可配置粘接层。此外,层(Y)仅层叠于基材的单面时,相对于基材,层(Y)可以位于层合管容器的外侧或内侧。

[0215] 含有本发明的复合结构体的成形品可以是输液袋,例如,可以是填充有氨基酸输液剂、电解质输液剂、糖质输液剂、输液用脂肪乳剂等液状医药品的输液袋。该输液袋的阻气性和水蒸汽阻挡性优异、且在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性。因而,通过该输液袋,在加热杀菌处理前、加热杀菌处理中、加热杀菌处理后、输送后、保存后也可防止填充的液状医药品发生变质。

[0216] 输液袋可通过将至少 1 层的阻挡性多层膜、和至少 1 层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酰胺层、聚烯烃层、无机蒸镀膜层、EVOH 层、热塑性弹性体层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0217] 作为输液袋特别优选的复合结构体的构成可举出:阻挡性多层膜 / 聚酰胺层 / PO 层、和聚酰胺层 / 阻挡性多层膜 / PO 层等构成。上述各层的层间也可配置粘接层。此外,层(Y)仅层叠于基材的一个表面时,相对于基材,层(Y)可以位于输液袋的外侧或内侧。

[0218] 含有本发明的复合结构体的成形品可以是填充有畜肉加工品、蔬菜加工品、水产加工品、水果等食品的容器的盖材料。该容器用盖材料由于阻气性和水蒸汽阻挡性优异、且在严苛的温湿度条件下也维持其阻挡性,因而可以长期抑制内容物即食品的品质劣化。继而,该容器用盖材料可优选用于保存食品等内容物而使用的容器的盖材料。

[0219] 容器用盖材料可通过将至少 1 层的阻挡性多层膜、和至少 1 层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酰胺层、聚烯烃层、无机蒸镀膜层、EVOH 层、聚酯层、纸层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0220] 作为容器用盖材料特别优选的复合结构体的构成可举出:阻挡性多层膜 / 聚酰胺层 / PO 层、和阻挡性多层膜 / PO 层等构成。这些构成中,作为阻挡性多层膜的基材,可使用例如聚酰胺膜。具有这种构成的盖材料在加热杀菌后、加热杀菌 / 输送后的阻气性特别优异。上述各层的层间也可设置粘接层。此外,复合结构体的层(Y)仅位于基材的单面时,层(Y)可以位于基材的内侧(容器侧)或基材的外侧。

[0221] 含有本发明的复合结构体的成形品还可以是纸容器。该纸容器即使进行折弯加工,阻气性和水蒸汽阻挡性的降低也少。此外,该纸容器由于层(Y)的透明性良好,因而可优选用于带窗口的容器。进而,该纸容器也适于利用微波炉的加热。

[0222] 纸容器可通过将至少 1 层的阻挡性多层膜、和至少 1 层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酯层、聚酰胺层、聚烯烃层(可以是耐热性聚烯烃层或双轴拉伸耐热性聚烯烃层)、无机蒸镀膜层、含羟基的聚合物层、纸层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0223] 作为纸容器特别优选的复合结构体的构成可举出:耐热性聚烯烃层 / 纸层 / 耐热性聚烯烃层 / 阻挡性多层膜 / 耐热性聚烯烃层等构成。上述各层的层间也可配置粘接层。上述的实例中,耐热性聚烯烃层例如由双轴拉伸耐热性聚烯烃膜或未拉伸耐热性聚烯烃膜中的任一者构成。从成型加工的容易性的观点出发,配置于复合结构体的最外层的耐热性聚烯烃层优选为未拉伸聚丙烯膜。相同地,配置于复合结构体的最外层的内侧的耐热性聚烯烃层也优选为未拉伸聚丙烯膜。在优选的一例中,构成复合结构体的全部耐热性聚烯烃层均为未拉伸聚丙烯膜。

[0224] 含有本发明的复合结构体的成形品可以是能够在需要保冷、保温的各种用途中使用的真空绝热体。该真空绝热体由于可长期保持绝热效果,因而可用作冰箱、热水供给设备和电饭煲等家电产品用的绝热材料,壁部、天花板部、屋顶内部和地板部等中使用的住宅用绝热材料,车辆顶棚材料、自动售货机等绝热面板等。

[0225] 真空绝热体可通过将至少 1 层的阻挡性多层膜、和至少 1 层的其它层层叠而形成。其它层的实例包括:聚酯层、聚酰胺层、聚烯烃层、和粘接层等。这些层的数目和层叠顺序没有特别限制,在进行热封时则采用适于进行热封的构成。

[0226] 作为真空绝热体特别优选的复合结构体的构成可举出:阻挡性多层膜/聚酰胺层/PO 层、和聚酰胺层/阻挡性多层膜/PO 层等构成。上述各层的层间也可设置粘接层。此外,层(Y)仅层叠于基材的一个表面时,相对于基材,层(Y)可以位于真空绝热体的外侧或内侧。

[0227] 作为太阳能电池的保护膜特别优选的复合结构体的构成的优选实例如下所示。应予说明,复合结构体可以在基材与水蒸汽阻挡层之间具有粘接剂层(H),以下具体例中省略该粘接剂层(H)的记载。

[0228] (1) 水蒸汽阻挡层/基材/水蒸汽阻挡层

[0229] (2) 基材/水蒸汽阻挡层/粘接层/表面保护层

[0230] (3) 水蒸汽阻挡层/基材/水蒸汽阻挡层/粘接层/表面保护层

[0231] 上述构成的实例(1)~(3)中的优选的一例中,基材为聚对苯二甲酸乙二醇酯膜或聚碳酸酯膜。上述构成的实例(2)和(3)中的优选的一例中,粘接层为聚乙烯醇缩醛(例如聚乙烯醇缩丁醛),表面保护层为丙烯酸类树脂层。此外,上述构成的实例(2)和(3)中的其它优选的一例中,粘接层为聚氨酯,表面保护层为乙烯-四氟乙烯共聚物。作为太阳能电池的保护膜,优选上述(2)和(3)的构成。

[0232] [复合结构体的制造方法]

[0233] 以下,对本发明的复合结构体的制造方法进行说明。根据该方法,可容易地制造本发明的复合结构体。本发明的复合结构体的制造方法中所用的材料、和复合结构体的构成等与以上所述相同,因而对于重复部分有时则省略说明。例如对于金属氧化物(A)、磷化合物(B)、和聚合物(C),可适用本发明的复合结构体的说明中的记载。应予说明,针对该制造方法进行说明的事项可适用于本发明的复合结构体。此外,针对本发明的复合结构体进行说明的事项可适用于本发明的制造方法。

[0234] 本发明的复合结构体的制造方法包括步骤(I)、(II)和(III)。步骤(I)中,将金属氧化物(A)、含有能够与金属氧化物(A)反应的部位的至少 1 种化合物以及溶剂混合,由此制备含有金属氧化物(A)、该至少 1 种化合物和该溶剂的涂布液(U)。步骤(II)中,在基材(X)上涂布涂布液(U),由此在基材(X)上形成层(Y)的前体层。步骤(III)中,将该前体层在 140℃以上的温度下进行热处理,由此在基材(X)上形成层(Y)。继而,涂布液(U)从在步骤(I)中被制备直至步骤(II)中被涂布为止,被保持于 50℃以下。涂布液(U)从在步骤(I)中被制备直至步骤(II)中被涂布为止,更优选被保持于 30℃以下,进一步优选被保持为 20℃以下。

[0235] [步骤(I)]

[0236] 以下,有时将步骤(I)中使用的含有能够与金属氧化物(A)反应的部位的至少 1 种

化合物称为“至少 1 种化合物(Z)”。步骤(I)中,至少将金属氧化物(A)、至少 1 种化合物(Z)、和溶剂混合。就 1 个观点而言,在步骤(I)中,使含有金属氧化物(A)和至少 1 种化合物(Z)的原料在溶剂中反应。该原料除了金属氧化物(A)和至少 1 种化合物(Z)之外,还可以含有其它化合物。典型地,金属氧化物(A)以粒子的形态混合。

[0237] 涂布液(U)中,构成金属氧化物(A)的金属原子(M)的摩尔数 N_M 和磷化合物(B)中所含的磷原子的摩尔数 N_P 满足 $1.0 \leq (\text{摩尔数 } N_M) / (\text{摩尔数 } N_P) \leq 3.6$ 的关系。(摩尔数 N_M) / (摩尔数 N_P) 的值的优选的范围如上述,因而省略重复说明。

[0238] 至少 1 种化合物(Z)含有磷化合物(B)。至少 1 种化合物(Z)中所含的金属原子的摩尔数优选为磷化合物(B)中所含的磷原子的摩尔数的 0 ~ 1 倍的范围。典型地,至少 1 种化合物(Z)是含有多个能够与金属氧化物(A)反应的部位的化合物,至少 1 种化合物(Z)中所含的金属原子的摩尔数为磷化合物(B)中所含的磷原子的摩尔数的 0 ~ 1 倍的范围。

[0239] 通过使(至少 1 种化合物(Z)中所含的金属原子的摩尔数) / (磷化合物(B)中所含的磷原子的摩尔数)之比为 0 ~ 1 的范围(例如 0 ~ 0.9 的范围),可以得到具有更优异水蒸汽阻挡性和其稳定性的复合结构体。为了使复合结构体的水蒸汽阻挡性和其稳定性进一步提高,该比值优选为 0.3 以下,更优选为 0.05 以下,进一步优选为 0.01 以下,还可以为 0。典型地,至少 1 种化合物(Z)仅由磷化合物(B)构成。步骤(I)中,可容易地使上述比值降低。

[0240] 步骤(I)优选包括以下的步骤(a) ~ (c)。

[0241] 步骤(a):制备含有金属氧化物(A)的液体(S)的步骤。

[0242] 步骤(b):制备含有磷化合物(B)的溶液(T)的步骤。

[0243] 步骤(c):对上述步骤(a)和(b)中所得的液体(S)和溶液(T)进行混合的步骤。这里,在步骤(c)中进行混合时的液体(S)和溶液(T)的温度均为 50℃以下。

[0244] 步骤(b)可以在步骤(a)之前进行,也可以与步骤(a)同时进行,还可以在步骤(a)之后进行。以下,对各步骤进行更具体说明。

[0245] 步骤(a)中,制备含有金属氧化物(A)的液体(S)。液体(S)是溶液或分散液。该液体(S)例如可通过公知的溶胶 - 凝胶法中所采用的方法来制备。例如,将上述化合物(L)系成分、水、和根据需要的酸催化剂或有机溶剂混合,并通过公知的溶胶 - 凝胶法中所采用的方法将化合物(L)系成分缩合或水解缩合,由此可以制备。通过将化合物(L)系成分缩合或水解缩合而得的金属氧化物(A)的分散液可以直接作为含有金属氧化物(A)的液体(S)使用。但是,可根据需要对该分散液进行特定的处理(如上所述的反絮凝或用于控制浓度的溶剂的增减等)。

[0246] 步骤(a)可以包括将选自化合物(L)和化合物(L)的水解物中的至少 1 种缩合(例如水解缩合)的步骤。具体地,步骤(a)可以包括对选自化合物(L)、化合物(L)的部分水解物、化合物(L)的完全水解物、化合物(L)的部分水解缩合物、和化合物(L)的完全水解物的一部分缩合而成的产物中的至少 1 种进行缩合或水解缩合的步骤。

[0247] 此外,作为用于制备液体(S)的方法的其它实例,可举出包括以下步骤的方法。首先,利用热能使金属气化为金属原子,并使该金属原子与反应气体(氧)接触,由此生成金属氧化物的分子和团簇(cluster)。然后,将它们瞬间冷却,由此制造粒径小的金属氧化物(A)的粒子。接着,使该粒子分散于水或有机溶剂,由此得到液体(S)(含有金属氧化物(A))

的分散液)。为了提高在水或有机溶剂中的分散性,可以对金属氧化物(A)的粒子实施表面处理、或添加表面活性剂等稳定剂。此外,通过控制 pH 也可提高金属氧化物(A)的分散性。

[0248] 作为用于制备液体(S)的方法的又一实例,可举出:使用球磨机或射流磨等粉碎机将大体积的金属氧化物(A)粉碎,并使其分散于水或有机溶剂,由此制为液体(S)(含金属氧化物(A)的分散液)的方法。但在该情形中,有时难以控制金属氧化物(A)的粒子的形状和大小的分布。

[0249] 可在步骤(a)中使用的有机溶剂的种类没有特别限制,可适宜地使用例如:甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇等醇类。

[0250] 液体(S)中的金属氧化物(A)的含有率优选为 0.1 ~ 30 质量% 的范围内,更优选为 1 ~ 20 质量% 的范围内,进一步优选为 2 ~ 15 质量% 的范围内。

[0251] 步骤(b)中制备含有磷化合物(B)的溶液(T)。溶液(T)可通过将磷化合物(B)溶解于溶剂来制备。磷化合物(B)的溶解性低时,可通过实施加热处理或超声波处理来促进溶解。

[0252] 溶液(T)的制备中所用的溶剂可根据磷化合物(B)的种类而适宜选择,但优选含有水。只要不妨碍磷化合物(B)的溶解,则溶剂可以含有:甲醇、乙醇等醇;四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、二甲氧基乙烷等醚;丙酮、甲基乙基酮等酮;乙二醇、丙二醇等二元醇;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、正丁基溶纤剂等二元醇衍生物;甘油;乙腈;二甲基甲酰胺等酰胺;二甲基亚砷;环丁砷等。

[0253] 溶液(T)中的磷化合物(B)的含有率优选为 0.1 ~ 99 质量% 的范围内,更优选为 0.1 ~ 95 质量% 的范围内,进一步优选为 0.1 ~ 90 质量% 的范围内。此外,溶液(T)中的磷化合物(B)的含有率可以在 0.1 ~ 50 质量% 的范围内,也可在 1 ~ 40 质量% 的范围内,还可在 2 ~ 30 质量% 的范围内。

[0254] 步骤(c)中,将液体(S)和溶液(T)混合。在液体(S)和溶液(T)的混合时,为了抑制局部的反应,优选一边抑制添加速度,进行强烈搅拌,一边进行混合。此时,可向搅拌着的液体(S)中添加溶液(T),也可以向搅拌着的溶液(T)中添加液体(S)。在步骤(c)中进行混合时的液体(S)的温度和溶液(T)的温度优选均为 50℃ 以下,更优选均为 30℃ 以下,进一步优选均为 20℃ 以下。本申请发明人通过使混合时的上述温度为 50℃ 以下,首次发现了金属氧化物(A)彼此的凝集受到抑制。通过该方法,金属氧化物(A)和磷化合物(B)得到均匀混合,因而可以提高所得复合结构体的水蒸汽阻挡性和其稳定性。进而,通过从混合结束时刻起进一步继续搅拌 30 分钟左右,有时可得到保存稳定性优异的涂布液(U)。

[0255] 此外,涂布液(U)可以含有聚合物(C)。使涂布液(U)中含有聚合物(C)的方法没有特别限制。例如,可以在液体(S)、溶液(T)、或液体(S)和溶液(T)的混合液中以粉末或粒料的状态添加聚合物(C),然后使之溶解。此外,还可以在液体(S)、溶液(T)、或液体(S)和溶液(T)的混合液中添加聚合物(C)的溶液并进行混合。此外,还可以在聚合物(C)的溶液中添加液体(S)、溶液(T)、或液体(S)和溶液(T)的混合液并进行混合。通过使溶液(T)含有聚合物(C),在步骤(c)中将液体(S)和溶液(T)混合时,金属氧化物(A)和磷化合物(B)的反应速度得到缓和,其结果是,有时可得到经时稳定性优异的涂布液(U)。

[0256] 通过涂布液(U)含有聚合物(C),可容易地制造含有层(Y)复合结构体,该层(Y)含有聚合物(C)。

[0257] 涂布液(U)根据需要可含有选自乙酸、盐酸、硝酸、三氟乙酸、三氯乙酸中的至少 1 种酸化合物(D)。以下,有时将该至少 1 种酸化合物(D)简称为“酸化合物(D)”。使涂布液(U)中含有酸化合物(D)的方法没有特别限制。例如,可以在液体(S)、溶液(T)、或液体(S)和溶液(T)的混合液中直接添加酸化合物(D)进行混合。此外,还可以在液体(S)、溶液(T)、或液体(S)和溶液(T)的混合液中添加酸化合物(D)的溶液并进行混合。此外,还可以在酸化合物(D)的溶液中添加液体(S)、溶液(T)、或液体(S)和溶液(T)的混合液并进行混合。通过溶液(T)含有酸化合物(D),在步骤(c)中将液体(S)和溶液(T)混合时,金属氧化物(A)和磷化合物(B)的反应速度得到缓和,其结果是,有时可得到经时稳定性优异的涂布液(U)。

[0258] 含有酸化合物(D)的涂布液(U)中,金属氧化物(A)和磷化合物(B)的反应受到抑制,可以抑制涂布液(U)中的反应物的沉淀和凝集。因而,通过使用含有酸化合物(D)的涂布液(U),所得复合结构体的外观有时改善。此外,由于酸化合物(D)的沸点为 200℃以下,因而在复合结构体的制造过程中,通过使酸化合物(D)挥发等,可容易地从层(Y)中除去酸化合物(D)。

[0259] 涂布液(U)中的酸化合物(D)的含有率优选为 0.1 ~ 5.0 质量% 的范围内,更优选为 0.5 ~ 2.0 质量% 的范围内。在上述范围时,可得到酸化合物(D)的添加所带来的效果,并且容易除去酸化合物(D)。液体(S)中残留有酸成分时,可以考虑其残留量来决定酸化合物(D)的添加量。

[0260] 由步骤(c)中的混合所得的溶液可直接用作涂布液(U)。此时,通常液体(S)或溶液(T)中所含的溶剂则成为涂布液(U)的溶剂。此外,还可以对由步骤(c)中的混合所得的溶液进行处理来制备涂布液(U)。例如,可进行有机溶剂的添加、pH 的调节、粘度的调节、添加物的添加等处理。

[0261] 还可在由步骤(c)的混合所得的溶液中,以不会损害所得涂布液(U)的稳定性的范围添加有机溶剂。通过有机溶剂的添加,步骤(II)中涂布液(U)对基材(X)的涂布有时变得容易。作为有机溶剂,优选为会在所得涂布液(U)中均匀混合的有机溶剂。作为优选的有机溶剂的实例,可举出例如:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等醇;四氢呋喃、二噁烷、三噁烷、二甲氧基乙烷等醚;丙酮、甲基乙基酮、甲基乙烯基酮、甲基异丙基酮等酮;乙二醇、丙二醇等二元醇;甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、正丁基溶纤剂等二元醇衍生物;甘油;乙腈;二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺等酰胺;二甲基亚砷;环丁砷等。

[0262] 从涂布液(U)的保存稳定性、和涂布液(U)对基材的涂布性的观点出发,涂布液(U)的固体成分浓度优选在 1 ~ 20 质量% 的范围,更优选在 2 ~ 15 质量% 的范围,进一步优选在 3 ~ 10 质量% 的范围。涂布液(U)的固体成分浓度例如可如下计算:在皿中添加规定量的涂布液(U),该皿每次在 100℃ 的温度下进行溶剂等挥发成分的除去,将残留的固体成分的质量除以最初添加的涂布液(U)的质量。此时,优选每干燥一定时间则测定残留固体成分的质量,将直至连续 2 次的质量差可以忽视的水平时的质量作为残留的固体成分的质量来计算固体成分浓度。

[0263] 从涂布液(U)的保存稳定性和复合结构体的水蒸汽阻挡性的观点出发,涂布液(U)的 pH 优选在 0.5 ~ 6.0 的范围,更优选在 0.5 ~ 5.0 的范围,进一步优选在 0.5 ~ 4.0 的范围。

[0264] 涂布液(U)的pH可通过公知的方法调整,例如,可通过添加酸性化合物或碱性化合物来进行调整。酸性化合物的实例包括:盐酸、硝酸、硫酸、乙酸、丁酸、和硫酸铵。碱性化合物的实例包括:氢氧化钠、氢氧化钾、氨、三甲基胺、吡啶、碳酸钠、和乙酸钠。

[0265] 随着时间的经过,涂布液(U)的状态发生变化,且具有最终成为凝胶状的组合物、或产生沉淀的倾向。直至如上所述状态发生变化为止的时间取决于涂布液(U)的组成。为了在基材(X)上稳定地涂布涂布液(U),优选涂布液(U)的粘度长期稳定。将步骤(I)完成时的粘度作为基准粘度时,优选制备溶液(U),以使在25℃静置2天后,用布氏粘度计(B型粘度计:60rpm)测定得到的粘度为基准粘度的5倍以内。涂布液(U)的粘度在上述的范围时,多可得到储藏稳定性优异、同时还具有更优异水蒸汽阻挡性的复合结构体。

[0266] 作为将涂布液(U)的粘度调整为上述范围内的方法,可采用例如:调整固体成分的浓度、调整pH、添加粘度调节剂等方法。粘度调节剂的实例包括:羧甲基纤维素、淀粉、膨润土、黄耆胶、硬脂酸盐、藻酸盐、甲醇、乙醇、正丙醇、和异丙醇。

[0267] 只要可得到本发明的效果,则涂布液(U)可含有上述物质以外的其它物质。例如,涂布液(U)可以含有:碳酸盐、盐酸盐、硝酸盐、碳酸氢盐、硫酸盐、硫酸氢盐、硼酸盐、铝酸盐等无机金属盐;草酸盐、乙酸盐、酒石酸盐、硬脂酸盐等有机酸金属盐;乙酰丙酮金属络合物(乙酰丙酮铝等)、环戊二烯基金属络合物(二茂钛等)、氰基金属络合物等金属络合物;层状粘土化合物;交联剂;聚合物(C)以外的高分子化合物;增塑剂;抗氧化剂;紫外线吸收剂;阻燃剂等。

[0268] [步骤(II)]

[0269] 步骤(II)中,在基材(X)上涂布涂布液(U),由此在基材(X)上形成层(Y)的前体层。涂布液(U)可以直接涂布于基材(X)的至少一面上。此外,在涂布涂布液(U)之前,可以用公知的锚涂剂对基材(X)的表面进行处理,或在基材(X)的表面涂布公知的粘接剂等,而预先在基材(X)的表面形成粘接层(H)。

[0270] 此外,涂布液(U)可根据需要进行脱气和/或脱泡处理。作为脱气和/或脱泡处理的方法,例如有利用真空抽吸、加热、离心、超声波等的方法,可优选使用包含真空抽吸的方法。

[0271] 在步骤(II)中被涂布时的涂布液(U)的粘度,即用布氏旋转粘度计(SB型粘度计:转子No. 3、旋转速度60rpm)测定得到的粘度在涂布时的温度(该温度为50℃以下)下优选为3000mPas以下,进一步优选为2000mPas以下。通过该粘度为3000mPas以下,涂布液(U)的流平性提高,可以得到外观更优异的复合结构体。在步骤(II)中被涂布时的涂布液(U)的粘度可根据浓度、温度、步骤(c)的混合后的搅拌时间或搅拌强度来调整。例如,通过将步骤(c)的混合后的搅拌延长,可以降低粘度。

[0272] 将涂布液(U)涂布于基材(X)上的方法没有特别限定,可采用公知的方法。作为优选的方法,可举出例如:流延法、浸渍法、辊涂法、凹版印刷涂布法、丝网印刷法、逆向涂布法、喷涂法、挂胶涂法(kiss coating)、模涂法、刮棒涂布法、封闭式刮刀(chamber doctor)并用涂布法、帘涂法等。

[0273] 通常,在步骤(II)中将涂布液(U)中的溶剂除去,由此形成层(Y)的前体层。溶剂的除去方法没有特别限制,可适用公知的干燥方法。具体地,可将热风干燥法、热辊接触法、红外线加热法、微波加热法等干燥方法单独、或组合适用。干燥温度优选为比基材(X)的流

动开始温度低 0 ~ 15°C 以上。涂布液(U)含有聚合物(C)时,干燥温度优选为比聚合物(C)的热分解开始温度低 15 ~ 20°C 以上。干燥温度优选在 70 ~ 200°C 的范围,更优选在 80 ~ 180°C 的范围,进一步优选在 90 ~ 160°C 的范围。溶剂的除去可在常压下或减压下的任一条件下实施。此外,也可通过后述步骤(III)中的热处理将溶剂除去。

[0274] 在层状的基材(X)的两面层叠层(Y)时,可以将涂布液(U)涂布于基材(X)的一面后将溶剂除去,由此形成第 1 层(第 1 层(Y)的前体层),接着将涂布液(U)涂布于基材(X)的另一面后将溶剂除去,由此形成第 2 层(第 2 层(Y)的前体层)。涂布于各面的涂布液(U)的组成可以相同或不同。如上所述,发明的复合结构体含有多个层(Y)时,意外地发现水蒸汽阻挡性大幅提高,但在层(Y)层叠于基材(X)的两面时,水蒸汽阻挡性的大幅提高得到更经济地实现。

[0275] 在具有立体形状的基材(X)的多个面层叠层(Y)时,可通过上述方法在各面分别形成层(层(Y)的前体层)。或者,也可将涂布液(U)同时涂布于基材(X)的多个面并使之干燥,由此同时形成多个层(层(Y)的前体层)。

[0276] [步骤(III)]

[0277] 步骤(III)中,通过将步骤(II)中所形成的前体层(层(Y)的前体层)在 140°C 以上的温度下进行热处理来形成层(Y)。

[0278] 步骤(III)中进行的是金属氧化物(A)的粒子彼此通过磷原子(来源于磷化合物(B)的磷原子)结合的反应。从其它观点出发,步骤(III)中进行的是生成反应产物(R)的反应。为了使该反应充分地进行,热处理的温度为 140°C 以上,更优选为 170°C 以上,进一步优选为 190°C 以上。热处理温度若低,则获得充分的反应度所需的时间变长,成为生产率降低的原因。热处理温度的优选的上限根据基材(X)的种类等而不同。例如,在使用由聚酰胺系树脂制成的热塑性树脂膜作为基材(X)时,热处理的温度优选为 190°C 以下。此外,在使用由聚酯系树脂制成的热塑性树脂膜作为基材(X)时,热处理的温度优选为 220°C 以下。热处理可以在空气中、氮气氛下、或氩气氛下等条件下实施。

[0279] 热处理的时间优选在 0.1 秒 ~ 1 小时的范围,更优选在 1 秒 ~ 15 分钟的范围,进一步优选在 5 ~ 300 秒的范围。一例热处理是在 140 ~ 220°C 的范围进行 0.1 秒 ~ 1 小时。此外,另一例热处理中,在 170 ~ 200°C 的范围进行 5 ~ 300 秒(例如 10 ~ 300 秒)。

[0280] 用于制造复合结构体的本发明的方法可以包括:对层(Y)的前体层或层(Y)照射紫外线的步骤。紫外线照射可以在步骤(II)之后(例如,在涂布的涂布液(U)的溶剂的除去基本完成后)的任意阶段进行。其方法没有特别限定,可适用公知的方法。照射的紫外线的波长优选在 170 ~ 250nm 的范围,更优选在 170 ~ 190nm 的范围和 / 或 230 ~ 250nm 的范围。此外,也可以替代紫外线照射而进行电子射线或 γ 射线等放射线的照射。通过进行紫外线照射,有时可使复合结构体的水蒸汽阻挡性能更高度体现。

[0281] 为了在基材(X)和层(Y)之间配置粘接层(H)而在涂布涂布液(U)之前用公知的锚涂剂处理基材(X)的表面、或在基材(X)的表面涂布公知的粘接剂时,优选进行熟化处理。具体地,优选在涂布涂布液(U)之后且在步骤(III)的热处理步骤之前,将涂布有涂布液(U)的基材(X)在较低温度下长时间放置。熟化处理的温度优选为小于 110°C,更优选为 100°C 以下,进一步优选为 90°C 以下。此外,熟化处理的温度优选为 10°C 以上,更优选为 20°C 以上,进一步优选为 30°C 以上。熟化处理的时间优选在 0.5 ~ 10 天的范围,更优选在

1 ~ 7 天的范围,进一步优选在 1 ~ 5 天的范围。通过进行这样的熟化处理,基材(X)和层(Y)之间的粘接力变得更加牢固。

[0282] 经由步骤(III)的热处理而得的复合结构体可以直接作为本发明的复合结构体使用。但是,也可在该复合结构体上如上所述进一步粘接或形成其它构件(其它层等)来作为本发明的复合结构体。该构件的粘接可通过公知的方法进行。

实施例

[0283] 以下,通过实施例更具体地说明本发明,但本发明不受以下实施例的任何限定。应予说明,实施例和比较例中的各测定和评价通过以下(1)~(4)的方法来实施。

[0284] (1) 涂布液(U)的粘度

[0285] 涂布液(U)的粘度是将 800mL 涂布液(U)采集至容积 1L 的玻璃制容器中,基于 JIS K7117,用布氏旋转粘度计(SB 型粘度计:转子 No. 3、旋转速度 60rpm)来测定。

[0286] (2) 复合结构体的外观

[0287] 如下所述通过目视评价所得复合结构体的外观。

[0288] S:为无色透明且均匀的外观,极其良好。

[0289] A:稍微可见模糊或不均,但良好。

[0290] B:由于涂布液的排斥等而无法得到连续的层。

[0291] (3) X 射线光电子分光分析

[0292] X 射线光电子分光分析(XPS)是使用扫描型 X 射线光电子分光分析装置(アルバックファイ株式会社制“PHI Quantera SXM”)进行分析。在 1×10^{-6} Pa 的真空中,对 $1000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ 的范围以接收角 90° 进行分析。应予说明,在复合结构体的层(Y)的表层受到污染时,进行氩溅射处理,将层(Y)内部作为分析对象。

[0293] (4) 水蒸汽阻挡性

[0294] 85°C 、85/0%RH 的条件下的透湿度(水蒸汽透过度;WVTR)使用氯化钙重量法进行测定。具体地,制作 2 块 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 大小的复合结构体,将这 2 块以后述 CPP 的层为内侧的方式进行重叠,然后将其 3 边从其一端起热封至 5mm。在经热封的 2 块复合结构体之间加入氯化钙粉末 20g,然后将剩余的第 4 边同样地热封。这样,制作其中装入了氯化钙的袋子。接着,将该袋子在维持于 85°C 85%RH 的恒温恒湿机内保持,每隔一定时间测定增重。该增重是透过袋子的水分造成的,由该增重算出透湿度(单位: $\text{g}/(\text{m}^2\text{day})$)。该测定连续进行 2000 小时,对初期的 100 小时(0 ~ 100 小时)和最后的 100 小时(1900 ~ 2000 小时)各自算出平均透湿度。

[0295] 此外, 40°C 、90/0%RH 的条件下的透湿度(水蒸汽透过度;WVTR)是依照气相色谱法(JIS-K7129-C),使用蒸汽透过测定装置(GTR テック社制“GTR-WV”)进行测定。具体地,在温度为 40°C 、水蒸汽供给侧的湿度为 90%RH、载气侧的湿度为 0%RH 的条件下测定透湿度(单位: $\text{g}/(\text{m}^2\text{day})$)。

[0296] [实施例 1]

[0297] 将蒸馏水 230 质量份一边搅拌一边升温至 70°C 。在该蒸馏水中,用 1 小时滴加异丙醇铝 88 质量份,使液温缓慢上升至 95°C ,馏出产生的异丙醇,由此进行水解缩合。在所得液体中添加 60 质量%的硝酸水溶液 4.0 质量份,在 95°C 搅拌 3 小时,由此对水解缩合物的粒

子的凝集体进行反絮凝,然后进行浓缩以使固体成分浓度以氧化铝换算计为 10 质量%。对这样得到的分散液 18.66 质量份添加蒸馏水 58.19 质量份、甲醇 19.00 质量份、和 5 质量%的聚乙烯醇(以下,PVA)水溶液 0.50 质量份,搅拌均匀,由此得到分散液(S1)。此外,使用 85 质量%的磷酸水溶液 3.66 质量份作为溶液(T1)。接着,将分散液(S1)和溶液(T1)均调节至 15℃。然后,在维持 15℃液温的状态下,一边搅拌分散液(S1)一边滴加溶液(T1)而得到涂布液(U1)。在将所得涂布液(U1)保持于 15℃的状态下,继续搅拌直至粘度为 1500mPas。

[0298] 接着,准备拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(東レ株式会社制、“ルミラー P60”(商品名)、厚度 12 μm、以下有时简称为“PET”)作为基材。在该基材(PET)上以干燥后的厚度为 0.5 μm 的方式通过棒涂机涂布涂布液(U1)。直到进行涂布,将涂布液(U1)的温度保持于 15℃。将涂布了涂布液(U1)的基材在 110℃干燥 5 分钟,由此形成层(Y1)的前体层。对于所得层叠体,使用干燥机在 200℃实施 1 分钟的热处理,得到具有层(Y1)(0.5 μm)/PET(12 μm)这一结构的复合结构体(A1)。对于所得复合结构体(A1),通过上述方法评价外观,并实施层(Y1)(层(Y))的 X 射线光电子分光(XPS)测定。

[0299] 接着,准备与上述使用的产品相同的 PET 和未拉伸聚丙烯膜(東セロ株式会社制、“RXC-21”(商品名)、厚度 50 μm、以下有时简称为“CPP”)。在这些 PET 和 CPP 上涂布双组份型的粘接剂(三井武田ケミカル株式会社制、“A-520”(商品名)和“A-50”(商品名))并使之干燥。继而,将其与复合结构体(A1)依次层合。如此,得到具有 PET/粘接剂/层(Y1)/PET/粘接剂/ CPP 这一结构的复合结构体(B1)。对于所得复合结构体(B1),通过上述方法评价 85℃、85/0%RH 和 40℃、90/0%RH 的条件下的透湿度。

[0300] [实施例 2 ~ 6]

[0301] N_w/N_p 的比率按照表 1 进行改变,除此以外通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0302] [实施例 7 ~ 8]

[0303] 除了将涂布液的制造步骤的温度依照表 1 进行改变以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0304] [实施例 9]

[0305] 除了将涂布液的搅拌时间缩短,并在粘度达到 2500mPas 的时刻停止搅拌以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0306] [实施例 10 ~ 11]

[0307] 除了将热处理的温度依照表 1 进行改变以外,通过与实施例 1 相同的方法,进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0308] [实施例 12]

[0309] 除了不使用 PVA 以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0310] [实施例 13 ~ 14]

[0311] 除了替代 PVA 而分别使用淀粉或聚丙烯酸、并使其使用量为 20 倍以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0312] [实施例 15]

[0313] 除了替代磷酸而以摩尔比率 9 : 1 分别使用磷酸和磷酸以外,通过与实施例 1 相同

的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0314] [实施例 16]

[0315] 除了替代分散液(S1)而使用通过下述方法制造的分散液(S16)以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0316] 首先,使用耐压容器,一边搅拌蒸馏水 230 质量份一边升温至 75℃。在该蒸馏水中,用 1 小时滴加异丙醇铝 88 质量份,使液温缓慢上升至 95℃,馏出产生的异丙醇,由此进行水解缩合。在所得液体中添加乙酸 2.6 质量份,在 140℃搅拌 4 小时,由此进行反絮凝,然后进行浓缩以使固体成分浓度以氧化铝换算计为 10 质量%。对这样得到的分散液 18.66 质量份添加蒸馏水 58.19 质量份、甲醇 19.00 质量份和 5 质量%的聚乙烯醇(以下,PVA)水溶液 0.50 质量份,搅拌均匀,由此得到分散液(S16)。

[0317] [实施例 17]

[0318] 除了将层(Y)层叠于基材的两面以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0319] [实施例 18]

[0320] 除了使基材为拉伸尼龙膜(ユニチカ株式会社制“エンブレム ONBC”(商品名)、厚度 15 μm、有时简称为“ONY”),并将热处理的温度依照表 1 进行改变以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0321] [实施例 19]

[0322] 除了将层(Y)层叠于基材的两面以外,通过与实施例 18 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0323] [实施例 20]

[0324] 除了使基材为厚度 12 μm 的二氧化硅蒸镀 PET 膜以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。其中,层(Y)层叠于二氧化硅蒸镀 PET 的蒸镀面侧。

[0325] [比较例 1]

[0326] 除了不使用磷酸以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0327] [比较例 2 ~ 3]

[0328] N_w/N_p 的比率按照表 1 进行改变,除此以外通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0329] [比较例 4]

[0330] 除了将涂布液的制造步骤的温度依照表 1 进行改变以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0331] [比较例 5]

[0332] 除了不实施热处理以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0333] [比较例 6]

[0334] 除了使热处理的温度为 130℃以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造、测定和评价。

[0335] [比较例 7]

[0336] 除了替代金属氧化物(氧化铝)而将硝酸铝在不水解缩合的情形下使用以外,通过与实施例 1 相同的方法进行复合结构体的制造。但是,由于涂布液(U)的润湿性差、涂布液(U)被排斥,因而无法得到连续的层。

[0337] [参考例 1~2]

[0338] 作为参考例,对于厚度 12 μm 的氧化铝蒸镀 PET 膜和厚度 12 μm 的二氧化硅蒸镀 PET 膜,通过与实施例 1 相同的方法进行测定和评价。

[0339] 上述实施例和比较例的制造条件和评价结果示于下表。应予说明,表中,“-”意指“未使用”、“无法计算”、“未实施”、“无法测定”等。

[0340] [表 1]

[0341]

	基材 (X)	层(Y)				制造法				
		化合物 (L)	磷化合物 (B)	聚合物 (C)	N _M /N _P	温度(°C)			粘度(mPa·s)	热处理温度(°C)
						液体(S)	溶液(T)	涂布液(U)		
实施例1	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
实施例2	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	3.57	15	15	15	1500	200
实施例3	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	2.89	15	15	15	1500	200
实施例4	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.92	15	15	15	1500	200
实施例5	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.28	15	15	15	1500	200
实施例6	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.04	15	15	15	1500	200
实施例7	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	25	25	25	1500	200
实施例8	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	35	35	35	1500	200
实施例9	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	2500	200
实施例10	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	150
实施例11	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	180
实施例12	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	-	1.15	15	15	15	1500	200
实施例13	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	淀粉	1.15	15	15	15	1500	200
实施例14	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PAA	1.15	15	15	15	1500	200
实施例15	PET	AlO-iPr ₃	(并用)	PVA	1.28	15	15	15	1500	200
实施例16	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
实施例17	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
实施例18	ONY	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	180
实施例19	ONY	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	180
实施例20(蒸镀PET)		AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	200
比较例1	PET	AlO-iPr ₃	-	PVA	1.15	15	-	15	500	200
比较例2	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	4.48	15	15	15	1500	200
比较例3	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	0.82	15	15	15	1500	200
比较例4	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	55	55	55	1500	200
比较例5	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	-
比较例6	PET	AlO-iPr ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	1500	130
比较例7	PET	AlNO ₃	磷酸	PVA	1.15	15	15	15	500	-
参考例1	PET	氧化铝蒸镀				-	-	-	-	-
参考例2	PET	二氧化硅蒸镀				-	-	-	-	-

[0342] [表中的缩写]

[0343] N_M/N_P:金属氧化物(A)中的金属原子的摩尔数 N_M和来源于磷化合物(B)的磷原子的摩尔数 N_P之比

[0344] PVA:聚乙烯醇、PAA:聚丙烯酸

[0345] (并用):将磷酸和磷酸以摩尔比率 9:1 并用

[0346] (蒸镀 PET):二氧化硅蒸镀 PET 膜。

[0347] [表 2]

[0348]

	复合结构体(*1)的 层构成	外观	XPS				Al、O、和P 的总计含有率 (原子%)
			氧1s		铝2p		
			峰 位置(eV)	半峰宽 (eV)	峰 位置(eV)	半峰宽 (eV)	
实施例1	层(Y)/PET	S	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
实施例2	层(Y)/PET	S	532.3	1.9	75.0	1.8	>90
实施例3	层(Y)/PET	S	532.3	1.7	75.2	1.8	>90
实施例4	层(Y)/PET	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
实施例5	层(Y)/PET	S	532.6	1.6	75.3	1.8	>90
实施例6	层(Y)/PET	S	532.4	1.9	75.2	1.8	>90
实施例7	层(Y)/PET	S	532.3	1.8	75.2	1.8	>90
实施例8	层(Y)/PET	S	532.3	1.9	75.1	1.8	>90
实施例9	层(Y)/PET	A	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
实施例10	层(Y)/PET	S	532.3	1.8	75.2	1.8	>90
实施例11	层(Y)/PET	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
实施例12	层(Y)/PET	S	532.7	1.4	75.3	1.8	>90
实施例13	层(Y)/PET	S	532.4	1.8	75.3	1.8	85
实施例14	层(Y)/PET	S	532.4	1.8	75.3	1.8	88
实施例15	层(Y)/PET	S	532.5	1.6	75.3	1.8	>90
实施例16	层(Y)/PET	S	532.5	1.5	75.3	1.8	>90
实施例17	层(Y)/PET/层(Y)	S	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
实施例18	层(Y)/ONY	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
实施例19	层(Y)/ONY/层(Y)	S	532.4	1.7	75.3	1.8	>90
实施例20	层(Y)/蒸镀PET	S	532.6	1.5	75.3	1.8	>90
比较例1	层(Y)/PET	S	532.3	2.7	74.8	1.8	>90
比较例2	层(Y)/PET	S	532.3	2.2	75.0	1.8	>90
比较例3	层(Y)/PET	S	532.4	2.0	75.1	1.8	>90
比较例4	层(Y)/PET	A	532.3	2.1	75.1	1.8	>90
比较例5	层(Y)/PET	S	532.3	2.6	74.9	1.8	>90
比较例6	层(Y)/PET	S	532.3	2.0	75.1	1.8	>90
比较例7	—	B	—	—	—	—	—
参考例1	层(Y)/PET	S	531.4	2.7	74.2	2.0	—
参考例2	层(Y)/PET	S	532.4	2.0	—	—	—

[0349] (*1)进行了X射线光电子分光分析和外观的评价的复合结构体。

[0350] [表 3]

[0351]

	复合结构体 (*2) 的层构成	透湿度 (g/(m ² ·天))		
		0-100h	1900-2000h	40°C 90/0%RH
		85°C 85/0%RH		
实施例 1	PET//层(Y)/PET//CPP	0.8	0.5	0.020
实施例 2	PET//层(Y)/PET//CPP	4.7	9.5	0.081
实施例 3	PET//层(Y)/PET//CPP	1.4	1.8	0.025
实施例 4	PET//层(Y)/PET//CPP	1.1	1.3	0.020
实施例 5	PET//层(Y)/PET//CPP	0.9	0.9	0.019
实施例 6	PET//层(Y)/PET//CPP	1.8	2.6	0.038
实施例 7	PET//层(Y)/PET//CPP	1.6	2.0	0.035
实施例 8	PET//层(Y)/PET//CPP	2.2	3.4	0.045
实施例 9	PET//层(Y)/PET//CPP	0.8	0.5	0.018
实施例 10	PET//层(Y)/PET//CPP	4.9	8.7	0.090
实施例 11	PET//层(Y)/PET//CPP	1.2	1.3	0.026
实施例 12	PET//层(Y)/PET//CPP	0.7	0.5	0.015
实施例 13	PET//层(Y)/PET//CPP	1.0	1.9	0.023
实施例 14	PET//层(Y)/PET//CPP	1.0	1.8	0.025
实施例 15	PET//层(Y)/PET//CPP	0.9	1.0	0.019
实施例 16	PET//层(Y)/PET//CPP	0.8	0.6	0.022
实施例 17	PET//层(Y)/PET//层(Y)//CPP	0.5	0.3	0.002
实施例 18	PET//层(Y)/ONY//CPP	1.5	3.9	0.031
实施例 19	PET//层(Y)/ONY//层(Y)//CPP	0.9	1.6	0.008
实施例 20	PET//层(Y)/蒸镀PET//CPP	0.5	0.4	0.011
比较例 1	PET//层(Y)/PET//CPP	>100	>100	42
比较例 2	PET//层(Y)/PET//CPP	30.6	89.9	0.612
比较例 3	PET//层(Y)/PET//CPP	13.1	30.0	0.273
比较例 4	PET//层(Y)/PET//CPP	5.2	12.5	0.126
比较例 5	PET//层(Y)/PET//CPP	>100	>100	45
比较例 6	PET//层(Y)/PET//CPP	24.4	78.7	0.524
比较例 7	—	—	—	—
参考例 1	PET//层(Y)/PET//CPP	17.0	50.2	0.330
参考例 2	PET//层(Y)/PET//CPP	5.5	15.3	0.119

[0352] (*2) 进行了透湿度测定的复合结构体

[0353] 表中的“//”表示粘接剂层。

[0354] 由表中可知, 实施例的复合结构体在 40°C 90%RH 和 85°C 85%RH 这样的高温高湿下保管时, 也可将水蒸汽阻挡性长期维持高水平。此外, 实施例的复合结构体表现出良好的外观。

[0355] [实施例 21]

[0356] 实施例 21 中, 使用本发明的复合结构体制作立式制袋填充密封袋。首先, 通过与实施例 1 相同的方法制作复合结构体(A1)。接着, 将双组份型的粘接剂(三井武田ケミカル株式会社制、A-520 (商品名) 和 A-50 (商品名)) 涂布于复合结构体(A1) 上并干燥, 将由此准备的产品与拉伸尼龙膜(上述 ONY) 层合, 得到层叠体。接着, 在该层叠体的拉伸尼龙膜上涂布双组份型的粘接剂(三井武田ケミカル株式会社制、A-520 (商品名) 和 A-50 (商品名)) 并干燥, 将由此准备的产品与未拉伸聚丙烯膜(東セロ株式会社制、RXC-21 (商品名)、厚度

70 μm 、以下有时简称为“CPP70”)层合。如此得到具有 PET/ 层(Y1)/ 粘接剂 /ONY/ 粘接剂 /CPP70 这一结构的复合结构体(C21)。

[0357] 接着,将复合结构体(C21)切断为宽 400mm,供于立式制袋填充包装机(オリヒロ株式会社制),制作对接缝型的立式制袋填充密封袋(宽 160mm、长 470mm)。接着,使用制袋填充包装机,在由复合结构体(C21)形成的立式制袋填充密封袋中填充水 2kg。制袋填充包装机中的复合结构体(C21)的加工性良好,所得立式制袋填充密封袋的外观未见褶皱或条纹之类的缺陷。

[0358] [实施例 22]

[0359] 实施例 22 中,使用本发明的复合结构体制作真空包装袋。首先,通过与实施例 1 相同的方法制作复合结构体(A1)。接着,将双组份型的粘接剂(三井武田ケミカル株式会社制、A-520 (商品名)和 A-50 (商品名))涂布于拉伸尼龙膜(上述 ONY)上并干燥,将由此准备的产品与复合结构体(A1)层合。接着,在经层合的复合结构体(A1)上,涂布双组份型的粘接剂(三井武田ケミカル株式会社制、A-520 (商品名)和 A-50 (商品名))并干燥,将由此准备的产品与未拉伸聚丙烯膜(上述 CPP70)层合。如此,得到具有 ONY/ 粘接剂 / 层(Y1)/ PET/ 粘接剂 /CPP70 这一构成的复合结构体(C22)。

[0360] 接着,由复合结构体(C22)切取 22cm \times 30cm 的长方形的层叠体 2 块。继而,以 CPP70 为内侧的方式将 2 块复合结构体(C22)重叠,将长方形的 3 边热封,由此形成袋。在该袋中,将作为固形食品模型的木制球体(直径 30mm)以球体彼此接触的方式在铺为 1 层的状态下填充。然后,对袋内部的空气进行脱气,将最后 1 边热封,由此制作真空包装体。在所得真空包装体中,形成复合结构体(C22)沿球体的凹凸而密合的状态。

[0361] [实施例 23]

[0362] 实施例 23 中,使用本发明的复合结构体制作带咀袋。首先,通过与实施例 21 相同的方法,得到具有 PET/ 层(Y1)/ 粘接剂 /ONY/ 粘接剂 /CPP70 这一结构的复合结构体(C23)。接着,将复合结构体(C23)以规定的形状切出 2 块后,以 CPP70 为内侧的方式将 2 块复合结构体(C23)重叠,将周围热封,进而通过热封安装聚丙烯制的咀。如此,可以没有问题地制作扁袋型的带咀袋。

[0363] [实施例 24]

[0364] 实施例 24 中,使用本发明的复合结构体制作层合管容器。首先,通过与实施例 1 相同的方法制作复合结构体(A1)。接着,分别在 2 块未拉伸聚丙烯膜(トーセロ株式会社制、RXC-21 (商品名)、厚度 100 μm 、以下有时简称为“CPP100”)上涂布双组份型的粘接剂(三井武田ケミカル株式会社制、A-520 (商品名)和 A-50 (商品名))并干燥,将由此准备的产品与复合结构体(A1)层合。如此,得到具有 CPP100/ 粘接剂 / 层(Y1)/ PET/ 粘接剂 /CPP100 这一结构的复合结构体(C24)。

[0365] 接着,将复合结构体(C24)以规定形状切出后,形成为筒状,将重叠的部分热封,由此制作筒状体。接着,将该筒状体安装于管容器成形用的芯棒上,在筒状体的一端制作截圆锥体状的肩部和与之连续的前端部。肩部和前端部通过将聚丙烯树脂压缩成形来形成。接着,在上述前端部安装聚丙烯树脂制的帽。接着,将筒状体的开放的另一端热封。如此,可以没有问题地制作层合管容器。

[0366] [实施例 25]

[0367] 实施例 25 中,使用本发明的复合结构体制作输液袋。首先,通过与实施例 21 相同的方法,得到具有 PET/层(Y1)/粘接剂/ONY/粘接剂/ CPP70 这一结构的复合结构体(C25)。接着,将复合结构体(C25)以规定的形状切出 2 块后,以 CPP70 为内侧的方式将 2 块复合结构体(C25)重叠,将周围热封,进而通过热封安装聚丙烯制的咀。如此,可以没有问题地制作输液袋。

[0368] [实施例 26]

[0369] 实施例 26 中,使用本发明的复合结构体制作容器用盖材料。首先,通过与实施例 21 相同的方法,得到具有 PET/层(Y1)/粘接剂/ONY/粘接剂/ CPP70 这一结构的复合结构体(C26)。接着,将该复合结构体(C26)切为作为容器用盖材料的直径 88mm 的圆形。此外,准备直径 78mm、凸缘宽度 6.5mm、高度 30mm 的由聚烯烃层/不锈钢层/聚烯烃层的 3 层构成的圆柱状容器(东洋制罐株式会社制ハイレットフレックス HR78-84)。在该容器中填充水至大致充满,将由复合结构体(C26)制成的容器用盖材料热封于凸缘部。如此,可以没有问题地制作使用了容器用盖材料的带盖容器。

[0370] [实施例 27]

[0371] 实施例 27 中,使用本发明的复合结构体制作纸容器。首先,通过与实施例 1 相同的方法制作复合结构体(A1)。接着,在 $400\text{g}/\text{m}^2$ 的板纸的两面涂布粘接剂,然后在该两面挤压层合聚丙烯树脂(以下、有时简称为“PP”),由此在板纸的两面形成 PP 层(厚度各 $20\ \mu\text{m}$)。然后,在一 PP 层的表面涂布粘接剂,在其上层合复合结构体(A1),进而在复合结构体(A1)的表面涂布粘接剂,与未拉伸聚丙烯膜(上述 CPP70)贴合。如此,制作具有 PP/板纸/PP/粘接剂/层(Y1)/PET/粘接剂/ CPP70 这一构成的复合结构体(C27)。在复合结构体(C27)的制作中,根据需要使用锚涂剂。使用如此得到的复合结构体(C27),可以没有问题地制作砖型的纸容器。

[0372] [实施例 28]

[0373] 实施例 28 中,使用本发明的复合结构体制作真空绝热体。首先,通过与实施例 22 相同的方法,得到具有 ONY/粘接剂/层(Y1)/PET/粘接剂/ CPP70 这一构成的复合结构体(C28)。接着,将复合结构体(C28)以规定的形状切出 2 块,然后以 CPP70 为内侧的方式将 2 块复合结构体(C28)重叠,将长方形的 3 边热封,由此形成袋。接着,从袋的开口部填充绝热性芯材,使用真空包装机(Frimark GmbH 制 VAC-STAR 2500 型),在温度 20°C 、内部压力 10Pa 的状态下将袋密封。如此,可以没有问题地制作真空绝热体。应予说明,绝热性芯材使用 120°C 的气氛下干燥 4 小时的二氧化硅微粉末。

[0374] [实施例 29]

[0375] 实施例 29 中,使用本发明的复合结构体制作太阳能电池组件。首先,通过与实施例 1 相同的方法制作复合结构体(A1)。接着,将设置于 10cm 见方的强化玻璃上的无定形系的硅太阳能电池单元用厚度 $450\ \mu\text{m}$ 的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物夹入,在其上贴合复合结构体(A1)的层(Y1),以使其与层(Y1)相对,由此制作太阳能电池组件。贴合是通过在 150°C 进行真空抽吸 3 分钟后,进行 9 分钟压合来实施的。如此制作的太阳能电池组件良好地运转,在 85°C 、85%RH 的环境下也表现出良好的电力输出特性。

[0376] 产业实用性

[0377] 本发明的复合结构体的水蒸汽阻挡性优异、并且具有良好的外观。此外,在高温高

湿下使用时也可将水蒸汽阻挡性长期维持高水平。因而,本发明的复合结构体可优选用作食品、药品、医疗器材、产业资材、衣物等的包装材料。

[0378] 此外,作为包装材料以外的用途,作为实例可举出:LCD用基板膜、有机EL用基板膜、电子纸用基板膜、电子装置用密封膜、PDP用膜、LED用膜、IC标签用膜、太阳能电池用背板、太阳能电池用保护膜等电子装置相关膜、光通信用构件、电子仪器用挠性膜、燃料电池用隔膜、燃料电池用密封膜、各种功能性膜的基板膜。