



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104114367 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201380009839. 5

F16L 59/06(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 02. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

2012-034073 2012. 02. 20 JP

W0 2008044549 A1, 2008. 04. 17, 说明书第
[0009]、[0015]、[0037]、[0044]、[0046]、[0054]、
[0056] 至 [0058]、[0085]、[0089] 段。

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 18

JP H0976400 A, 1997. 03. 25, 说明书第
[0006]、[0020] 段。

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/054138 2013. 02. 20

审查员 廖婷婷

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/125564 JA 2013. 08. 29

(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 野中康弘 河合宏 山越聪

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 高旭轶 权陆军

(51) Int. Cl.

B32B 27/30(2006. 01)

B32B 15/082(2006. 01)

B65D 65/40(2006. 01)

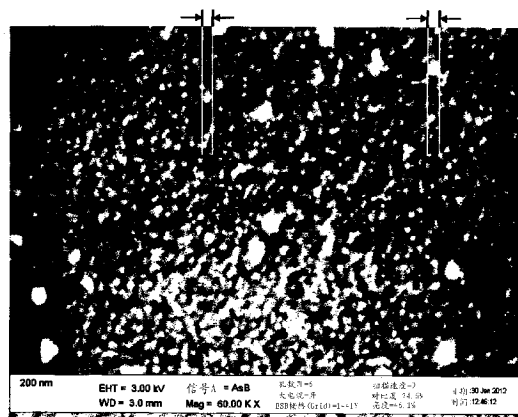
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

聚乙烯醇系蒸镀膜

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种蒸镀膜,所述蒸镀膜可抑制在层压等蒸镀膜加工时因弯曲而导致的针孔、裂缝的产生,可抑制阻气性的降低。本发明是一种蒸镀膜,其具有包含聚乙烯醇系聚合物的基材膜、和被层叠在该基材膜上的金属蒸镀层,所述蒸镀膜的特征在于,上述金属蒸镀层的利用电子显微镜测得的平均粒径为 150nm 以下。作为上述金属蒸镀层的平均厚度,优选 30nm 以上 100nm 以下。



1. 蒸镀膜,具有:
包含聚乙烯醇系聚合物的基材膜,和
被层叠在该基材膜上的金属蒸镀层,
其特征在于,
所述金属蒸镀层的利用电子显微镜测得的平均粒径为 10nm 以上 150nm 以下。
2. 根据权利要求 1 所述的蒸镀膜,其中,所述金属蒸镀层的平均厚度为 30nm 以上 100nm 以下。
3. 根据权利要求 1 所述的蒸镀膜,其中,所述基材膜进一步包含无机氧化物。
4. 根据权利要求 1 所述的蒸镀膜,其中,进一步具有被层叠在所述金属蒸镀层上的包含聚乙烯醇系聚合物的树脂涂层。
5. 根据权利要求 1 所述的蒸镀膜,其中,进一步具有包含聚乙烯醇系聚合物以外的热塑性树脂的层。
6. 包装材料,具有权利要求 1 所述的蒸镀膜。
7. 真空绝热体,具有权利要求 1 所述的蒸镀膜。
8. 蒸镀膜的制造方法,其是权利要求 1 所述的蒸镀膜的制造方法,其特征在于,蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 1.1 质量 % 以下。
9. 蒸镀膜的制造方法,其是权利要求 1 所述的蒸镀膜的制造方法,其特征在于,蒸镀时的基材膜的表面温度为 60℃ 以下。
10. 蒸镀膜的制造方法,其是权利要求 1 所述的蒸镀膜的制造方法,其特征在于,对蒸镀前的基材膜的表面进行等离子体处理。

聚乙烯醇系蒸镀膜

技术领域

[0001] 本发明涉及聚乙烯醇系蒸镀膜。

背景技术

[0002] 以往,作为冰箱用的绝热材料、住宅绝热壁用的绝热板、热水储存罐的绝热材料等,使用了利用聚氨酯泡沫的绝热体。作为代替该利用聚氨酯泡沫的绝热体的更优异的材料,开始使用由即使在高湿度下也具有阻气性的层压(laminate)膜和芯材构成的真空绝热体。作为这种情况下的阻气材料,主要使用了铝箔,但由于铝是热的良导体,所以存在通过膜中的铝部分的热量,导致绝热性能降低这样的缺点。为了消除该缺点,代替铝箔,而研究了具有薄的铝蒸镀层的聚酯膜、乙烯-乙烯醇(vinyl alcohol)共聚物(以下,有时简称为EVOH)膜,二氧化硅蒸镀膜等高阻气膜。

[0003] 但是,这些蒸镀层为数十nm的薄层,所以存在因在层压膜制作工序、真空绝热体制作工序中的弯曲而导致阻气性降低的不良情况。作为解决该方法的问题,已知有通过在阻气性树脂中含有填料来提高耐针孔性的技术(参见日本特开2002-310385号公报)。另外,也研究了通过进行基材膜的表面处理从而稳定地呈现阻隔性的技术(参见日本特开2005-290108号公报)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2002-310385号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2005-290108号公报。

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 然而,即使使用上述技术,也会由于弯曲而在蒸镀层上产生针孔、裂缝(crack),导致阻气性降低,因此,一直期待层压(lamination)等加工时的蒸镀层的耐弯曲性的提高。

[0010] 本发明的目的在于提供一种蒸镀膜,所述蒸镀膜可抑制在层压等蒸镀膜加工时产生针孔、裂缝,可抑制阻气性降低。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明是一种蒸镀膜,具有:

[0013] 包含聚乙烯醇系聚合物的基材膜,和

[0014] 被层叠在该基材膜上的金属蒸镀层,

[0015] 其特征在于,

[0016] 上述金属蒸镀层的利用电子显微镜测得的平均粒径为150nm以下。

[0017] 作为上述金属蒸镀层的平均厚度,优选为30nm以上100nm以下,上述基材膜优选进一步包含无机氧化物,可以进一步具有被层叠在上述金属蒸镀层上的包含聚乙烯醇系聚合物的树脂涂层,可以进一步具有包含聚乙烯醇系聚合物以外的热塑性树脂的层。

[0018] 另外,本发明还包括具有该蒸镀膜的包装材料、及具有该蒸镀膜的真空绝热体。

[0019] 进而,本发明还包括:该蒸镀膜的制造方法,其特征在于,蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 1.1 质量 % 以下;蒸镀时的基材膜的表面温度为 60℃ 以下;对蒸镀前的基材膜的表面进行等离子体处理。

[0020] 发明效果

[0021] 本发明的蒸镀膜可抑制在层压等蒸镀膜加工时产生针孔、裂缝,可抑制阻气性降低。因此,该蒸镀膜可优选作为包装材料、真空绝热体的材料使用。

附图说明

[0022] [图 1] 为实施例 2 的蒸镀膜的扫描型电子显微镜照片。图的横向宽度(横幅)相当于 1.94 μm 。

具体实施方式

[0023] [蒸镀膜]

[0024] 本发明的蒸镀膜具有:

[0025] 包含聚乙烯醇系聚合物的基材膜,和

[0026] 被层叠在该基材膜上的金属蒸镀层,

[0027] 其特征在于,上述金属蒸镀层的利用电子显微镜测得的平均粒径为 150nm 以下。

[0028] 以下,依次说明基材膜、金属蒸镀层。

[0029] <基材膜>

[0030] 上述基材膜中含有的聚乙烯醇系聚合物是使用碱性催化剂等将乙烯基酯均聚物、或包含 40 摩尔 % 以上的乙烯基酯的与其他单体的共聚物皂化而得到的。作为上述乙烯基酯,可举出乙酸乙烯酯为代表,但其他的脂肪酸乙烯基酯(丙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯等)也可使用。另外,对于上述聚乙烯醇系聚合物而言,只要在不妨碍本发明的效果的范围内,也可以是共聚其他单体例如乙烯;丙烯、丁烯、异丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯等 α -烯烃;(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸或其酯;乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷系化合物;不饱和磺酸或其盐;N-乙烯基吡咯烷酮等乙烯基吡咯烷酮化合物等中的 1 种或多种而成的共聚物。其中,作为共聚的单体,从得到的聚乙烯醇系聚合物的熔融成型变得容易的观点考虑,优选乙烯。上述其他单体为乙烯的情况下,作为乙烯单元相对于构成上述聚乙烯醇系聚合物的全部单元的含量,为 3 摩尔 % ~ 60 摩尔 %,优选为 10 摩尔 % ~ 60 摩尔 %,更优选为 20 摩尔 % ~ 55 摩尔 %。

[0031] 上述基材膜中含有的聚乙烯醇系聚合物的制造可利用公知的方法进行。制造时也可使用链转移剂,作为链转移剂,可举出例如烷基硫醇类等。

[0032] 另外,作为上述聚乙烯醇系聚合物的皂化度(乙烯醇单元相对于乙烯醇单元和乙烯基酯单元的总和的比例(摩尔 %)),优选为 90 摩尔 % 以上,更优选为 95 摩尔 % 以上,进一步优选为 99 摩尔 % 以上。皂化度小于 90 摩尔 % 时,该蒸镀膜在高湿度下的阻气性有可能降低。当聚乙烯醇系聚合物包含皂化度不同的 2 种以上的聚乙烯醇系聚合物时,将由各聚乙烯醇系聚合物的含有质量比算出的平均值作为皂化度。上述聚乙烯醇系聚合物的皂化度可利用核磁共振(NMR)法求出。

[0033] 作为上述基材膜的在 $20^{\circ}\text{C} - 65\%\text{RH}$ 的条件下测得的透氧系数, 优选为 $50\text{mL} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$ 以下, 更优选为 $10\text{mL} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$ 以下, 进一步优选为 $5\text{mL} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$ 以下, 特别优选为 $1\text{mL} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$ 以下。若透氧系数为上述上限以下, 则在制成真空绝热体时, 可使阻隔膜的厚度变薄, 也可降低成本。

[0034] 此处, “ $20^{\circ}\text{C} - 65\%\text{RH}$ ” 表示在 20°C 下, 相对湿度为 65%, “ $50\text{mL} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$ ” 表示, 在将膜厚换算为 $20\mu\text{m}$ 时, 在膜为 1m^2 、氧气为 1 大气压的压力差的条件下, 每 1 天透过 50mL 的氧。

[0035] 作为上述基材膜的平均厚度, 没有特别限制, 但优选为 $30\mu\text{m}$ 以下, 更优选为 $25\mu\text{m}$ 以下, 进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。另外, 作为上述平均厚度, 优选为 $5\mu\text{m}$ 以上, 更优选为 $7\mu\text{m}$ 以上, 进一步优选为 $10\mu\text{m}$ 以上。

[0036] 作为上述基材膜的制造方法, 没有特别限制, 例如可举出铸塑法, 可以是无拉伸及拉伸中的任一种。作为膜的拉伸方法, 可以是双轴拉伸、单轴拉伸及吹胀(inflation)中的任一种。

[0037] 作为进行拉伸的方法, 没有特别限制, 可以是同时拉伸、依次拉伸中的任一种。作为拉伸倍率, 以面积倍率计, 优选为 12 倍以下, 更优选为 11 倍以下。另外, 作为拉伸倍率, 以面积倍率计, 优选为 8 倍以上, 更优选为 9 倍以上。从得到的膜的厚度的均匀性、阻气性及机械强度的观点考虑, 优选使面积倍率为 8 ~ 12 倍。若面积倍率小于 8 倍, 则有时变得容易残留拉伸不均, 另外, 若大于 12 倍, 则有时变得在拉伸时易于发生膜的断裂。

[0038] 另外, 通过预先使拉伸前的整卷膜(原反)含水, 从而连续拉伸变得容易。作为拉伸前整卷膜的水分率, 优选为 2 质量 % 以上, 更优选为 5 质量 % 以上, 进一步优选为 10 质量 % 以上。作为拉伸前整卷膜的水分率, 优选为 30 质量 % 以下, 更优选为 25 质量 % 以下, 进一步优选为 20 质量 % 以下。水分率小于 2 质量 % 时, 容易残留拉伸不均, 另外, 尤其是利用拉幅机进行拉伸的情况, 接近于夹具(grip)的部分的拉伸倍率变高, 因此, 有时变得容易在夹具附近发生破裂。另一方面, 水分率大于 30 质量 % 时, 被拉伸的部分的弹性模量低, 与未拉伸部分之差不足, 有时变得容易残留拉伸不均。

[0039] 作为拉伸温度, 随着拉伸前的整卷膜的水分率的多少的不同而不同, 但通常可使用 $50^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 的范围。尤其是在同时双轴拉伸的情况下, 在 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的范围时, 容易得到厚度不均少的双轴拉伸膜, 在依次双轴拉伸的情况下, 辊的长度方向的拉伸为 $70^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$, 拉幅机的宽度方向的拉伸在 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内时, 容易得到厚度不均少的双轴拉伸膜。

[0040] 上述聚乙烯醇系聚合物也可以含有无机氧化物。作为该无机氧化物, 没有特别限制, 可使用氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化锆、氧化铈、氧化钨、氧化钼及它们的复合物等。这些无机氧化物中, 优选氧化硅、氧化硅—氧化镁, 更优选氧化硅。

[0041] 作为上述无机氧化物的含量, 相对于聚乙烯醇系聚合物 100 质量 %, 优选为 0.001 质量 % 以上, 更优选为 0.005 质量 % 以上, 进一步优选为 0.01 质量 % 以上。另外, 作为无机氧化物的含量, 优选为 1 质量 % 以下, 更优选为 0.75 质量 % 以下, 进一步优选为 0.5 质量 % 以下。无机氧化物的含量大于 1 质量 % 时, 有时变得容易产生凝胶、白点(fish eye)等, 由于蒸镀缺漏等而导致阻气性降低。

[0042] 作为利用激光衍射散射法测定的上述无机氧化物的平均粒径, 优选为 $2\mu\text{m}$ 以上,

更优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以上。另外,作为氧化物的平均粒径,优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3.5\mu\text{m}$ 以下。若无机氧化物的平均粒径大于 $10\mu\text{m}$,则变得容易产生凝胶、白点等。另外,若小于 $2\mu\text{m}$,则有时阻气性降低。作为无机氧化物的添加方法,没有特别限制,例如,可举出在制造聚乙烯醇系聚合物时,以水分散液的形式添加,然后在凝固浴中使其析出并干燥的方法;利用挤出机等进行熔融混炼的方法;进行干混的方法;混合母料(master batch)的方法等。

[0043] 另外,在不妨碍本发明的目的的范围内,也可在上述聚乙烯醇系聚合物中共混抗氧化剂、增塑剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、防静电剂、着色剂、填料等。

[0044] <金属蒸镀层>

[0045] 本发明的金属蒸镀膜具有被层叠在包含聚乙烯醇系聚合物的基材膜上的金属蒸镀层。作为蒸镀的金属,铝由于具有质轻、富于柔软性及光泽性这样的优点,因而优选。作为该金属蒸镀层的平均粒径,为 150nm 以下,优选为 125nm 以下,更优选为 100nm 以下,进一步优选为 75nm 以下。特别优选为 50nm 以下。另外,作为上述金属蒸镀层的平均粒径,对于下限没有特别限制,但优选为 10nm 以上,更优选为 15nm 以上,进一步优选为 20nm 以上。该金属蒸镀层的粒径是利用扫描型电子显微镜等电子显微镜测定的,当上述金属蒸镀层由金属粒子形成时,是指该金属粒子的粒径;当由金属粒块形成时,是指形成该粒块的金属粒子的粒径。另外,金属蒸镀层的平均粒径是指,将利用电子显微镜观察的、金属粒子等在同一方向上分别的最大长度进行个数平均而得的值。

[0046] 作为上述金属蒸镀层的平均厚度,优选为 100nm 以下,更优选为 90nm 以下,进一步优选为 80nm 以下。另外,作为上述金属蒸镀层的平均厚度,优选为 15nm 以上,更优选为 20nm 以上,进一步优选为 30nm 以上。若平均厚度大于 100nm ,则变得容易在真空绝热体中产生热桥(heat bridge),绝热效果可能降低。若平均厚度小于 15nm ,则阻气性可能变得不充分。需要说明的是,上述金属蒸镀层的平均厚度是指,利用电子显微镜测定的金属蒸镀层截面的任意 10 点的厚度的平均值。

[0047] 作为使上述金属蒸镀层的平均粒径为 150nm 以下的方法,可使用如下方法:在蒸镀膜的制造中,使蒸镀前的基材膜含有的挥发成分的含量为 1.1 质量%以下;使蒸镀时的基材膜的表面温度为 60°C 以下;对蒸镀前的基材膜的表面进行等离子体处理来将其改性等。

[0048] 作为上述蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量,优选为 1.1 质量%以下,更优选为 0.5 质量%以下,进一步优选为 0.3 质量%以下。另外,作为上述挥发成分的含量,对于下限没有特别限制,但优选为 0.01 质量%以上,更优选为 0.03 质量%以上,进一步优选为 0.05 质量%以上。此处,挥发成分的含量由 105°C 下的干燥前后的质量变化利用下式求出。

[0049] 挥发成分的含量(质量%) = $[(\text{干燥前质量} - \text{干燥后质量}) / \text{干燥后质量}] \times 100$ 。

[0050] 作为进行金属蒸镀时的基材膜的表面温度,优选为 60°C 以下,更优选为 55°C 以下,进一步优选为 50°C 以下。另外,作为蒸镀时的基材膜的表面温度,对于下限没有特别限制,但优选为 0°C 以上,更优选为 10°C 以上,进一步优选为 20°C 以上。

[0051] 作为对蒸镀前的基材膜的表面进行等离子体处理的方法,可使用公知的方法,但其中优选大气压等离子体处理。在大气压等离子体处理中,作为放电气体,可使用氮气、氦、氖、氩、氟、氙等。其中,优选使用氮、氦、氩,由于氮可降低成本,所以特别优选使用氮。

[0052] 本发明的蒸镀膜可以进一步具有被层叠在上述金属蒸镀层上的包含聚乙烯醇系聚合物的树脂涂层。通过进一步具有树脂涂层,能进一步抑制可能在该蒸镀膜制造中发生的、因后工序的层压等膜加工中的弯曲而导致的阻气性的降低。作为树脂涂层的材料,优选为水溶性或水分散性聚合物,即,能在常温下完全溶解或微分散在以水为主成分的溶剂中的高分子。作为这样的聚合物,没有特别限制,但可举出作为可用于基材膜的聚乙烯醇系聚合物而例举的聚合物中的、具有水溶性或水分散性等的聚合物。

[0053] 还可以在上述树脂涂层中分散溶胀性无机层状硅酸盐。作为上述溶胀性无机层状硅酸盐的相对于树脂涂层中的聚乙烯醇系聚合物的含量,没有特别限制,但以固态成分换算,优选为 0.5 质量%~55 质量%。若大于 55 质量%,则树脂涂层的柔软性降低,变得容易产生裂缝等缺点。作为溶胀性无机层状硅酸盐的含量,更优选为 1 质量%~40 质量%,进一步优选为 3 质量%~30 质量%,特别优选为 5 质量%~20 质量%。

[0054] 作为将上述树脂涂层层叠在上述金属蒸镀层上的方法,没有特别限制,但优选如下方法:在金属蒸镀层上,将树脂组合物的涂布液涂布到基材膜侧的表面上,进行干燥及热处理,来进行涂覆的方法;将树脂涂层层压到金属蒸镀层侧的方法。另外,对于金属蒸镀层与树脂涂层的界面,还可以进行电晕处理、基于锚涂剂等的处理等。作为进行上述涂覆的方法,可举出直接凹版法或反向凹版法、微型凹版法、双辊打击涂布法(2本ロールビートコート法)、底部进料3辊逆式涂布法(ボトムフィード3本リバースコート法)等辊涂覆法;刮刀法、模涂法、浸涂法、棒涂法及将它们组合的涂覆法等。作为树脂涂层的平均厚度,没有特别限制,但优选为 10 μm 以下,更优选为 2 μm 以下。作为树脂涂层的平均厚度,对于下限没有特别限制,但为了得到有效的阻气性,优选为 0.001 μm 以上。

[0055] 本发明的蒸镀膜还可以进一步具有包含聚乙烯醇系聚合物以外的热塑性树脂的层。作为上述热塑性树脂,可举出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚酯等,也可以对它们进行拉伸。由上述热塑性树脂形成的层可以形成在该蒸镀膜的基材膜、金属蒸镀层及树脂涂层中的任一者上,可以经由粘接层粘接在这些层上。

[0056] 如上所述,该蒸镀膜可抑制在蒸镀加工时产生针孔、裂缝,可抑制阻气性的降低,绝热性及阻气性均优异,因此,可优选作为包装材料、真空绝热体的材料使用。

实施例

[0057] 以下,基于实施例更具体地说明本发明,但本发明不限于这些实施例。

[0058] [蒸镀膜的制造]

[0059] <实施例 1>

[0060] 相对于株式会社 kuraray 制乙烯-乙烯醇共聚物 F101A (乙烯含量为 32 摩尔%,皂化度为 99.9%)100 质量份,使用滚筒(tumbler),以 0.03 质量份的量,干混作为无机氧化物的 Fuji Silysia Chemical, Ltd. 制合成二氧化硅("SYLYSIA"310P,利用激光法测得的平均粒径为 2.7 μm),然后,在 240℃ 下熔融,从模头挤出到铸塑辊(casting roll)上,同时使用气刀,以 30m/秒的风速吹空气,得到厚 170 μm 的未拉伸膜。使该膜接触 80℃ 的温水 10 秒,利用拉幅机式同时双轴拉伸设备,在 90℃ 下沿纵向拉伸 3.2 倍,沿横向拉伸 3.0 倍,进而在设定为 170℃ 的拉幅机内进行 5 秒热处理,得到厚 12 μm 、总宽度 3.6m 的拉伸热处理膜。一边卷回该膜,一边以膜总宽度的中央位置为中心切割成 80cm 的宽度,得到 4,000m 长

的卷。

[0061] 从上述卷的总宽度 80cm 的中央部,切出挥发成分测定用的小片,使用热风干燥机,在 105℃下干燥 3 小时,由干燥前后的质量利用下式求出挥发成分的含量。

[0062] 挥发成分的含量(质量%) = $[(\text{干燥前质量} - \text{干燥后质量}) / \text{干燥后质量}] \times 100$ 。

[0063] 实施例 1 的蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 0.15 质量%。对于制造的双轴拉伸膜,为了防止吸湿,在制膜后迅速用铝箔层压膜而包装。

[0064] 将上述膜作为基材膜,使用日本真空技术公司制分批式蒸镀设备 EWA-105,在基材膜的表面温度为 38℃、膜行进速度为 200m/分钟 的条件下,在膜单侧蒸镀铝,得到了蒸镀膜。蒸镀的铝的厚度(金属蒸镀层的平均厚度)为 70nm。

[0065] 使用 SEM(扫描型电子显微镜),从铝蒸镀层的表面侧直接观察,来确定铝蒸镀层的平均粒径。需要说明的是,此处所谓平均粒径,是图 1 所示的 SEM 照片(倍率为 60,000 倍,测定下限值为 10nm)中的 $n = 100$ 的平均值。SEM 观察中,使用 SII NanoTechnology Inc. 制 ZEISS ULTRA 55 进行测定。作为检测器,使用了反射电子检测器。实施例 1 中的铝蒸镀层的平均粒径为 35nm。

[0066] 作为树脂涂层,将作为通过聚乙烯-乙酸乙烯酯聚合物的皂化而得到的聚乙烯-乙烯醇共聚物的株式会社 kuraray 制“EXCEVAL”RS-3110(乙烯含量为 6 摩尔%,皂化度为 98% 以上)33.75g 加入到离子交换水 326.5g 中,一边加热到 90℃一边进行 1 小时搅拌,得到了水溶液。将该水溶液冷却至室温,然后为了提高溶液的稳定性,添加 50 质量%的异丙醇水溶液 64.75g。进而,向该溶液中添加 TOPY INDUSTRIES, LIMITED 制 NHT-溶胶 B2(合成锂蒙脱石的水分散液,固态成分浓度为 5 质量%,平均粒径为 3.8 μm ,标准偏差为 2.2 μm)76g,得到了包含溶胀性无机层状硅酸盐的 500g 的树脂组合物。液体中的固态成分浓度为 7.5 质量%,固态成分中的溶胀性无机层状硅酸盐的含量为 10 质量%。将该树脂组合物涂布到上述得到的蒸镀膜的铝蒸镀层侧,用热风干燥机在 100℃下进行 20 秒干燥。干燥后的树脂涂层(由上述聚乙烯-乙烯醇共聚物和溶胀性无机层状硅酸盐的组合物形成的层)的平均厚度为 1.5 μm 。

[0067] 使用上述得到的具有树脂涂层的蒸镀膜(涂膜),进行氧透过度(OTR)的评价。OTR 如下测定,切取试样膜的一部分,使用 MOCON INC. 制氧透过率测定装置 OX-TRAN2/20 型(检测极限值 0.01mL/m²·天·atm),在涂膜的树脂涂层侧的湿度为 90%RH、基材膜侧的湿度为 0%RH、温度为 40℃的条件下,按照 JIS K7126(等压法)中记载的方法进行测定。实施例 1 的涂膜的氧透过度为 0.08mL/m²·天·atm。此处,氧透过度表示相对于透过试样膜的氧的单位面积(m²)、单位时间(天)及试样膜两面间的单位压力差(atm)的体积。

[0068] 在上述涂膜上,使用粘接剂利用干式层压层叠厚 50 μm 的无拉伸聚丙烯膜(Mitsui Chemicals Tohcello Inc. 制, RXC-21)、和厚 15 μm 的聚酯拉伸膜(Toray Industries, Inc. 制“LUMIRROR”P60),得到了多层膜。以该多层膜的层结构为聚酯拉伸膜/涂膜/无拉伸聚丙烯膜,上述涂膜的树脂涂层侧成为聚酯拉伸膜侧的方式进行了层叠。作为粘接剂,使用三井化学株式会社“Takelac”A-385/“Takenate”A-50,使涂布量为固态成分为 4g/m²,在 50℃干燥 5 秒。另外,在干燥后进一步在 40℃下老化 3 天。

[0069] 使用上述多层膜,进行了氧透过度的评价。氧透过度为 0.09mL/m²·天·atm。即,由层压加工导致的氧透过度的上升为 0.01mL/m²·天·atm。

[0070] <实施例 2>

[0071] 使用实施例 1 中得到的形成树脂涂层前的蒸镀膜,在实施例 1 中记载的层结构与条件下进行层压,得到了多层膜。在与实施例 1 同样的条件下,进行了氧透过度的测定,结果,蒸镀膜的氧透过度(层压前 OTR)为 $0.07\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$,多层膜(层压后 OTR)的氧透过度为 $0.11\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$ 。即,由层压加工导致的氧透过度的上升为 $0.04\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$ 。

[0072] <实施例 3、4 及 5>

[0073] 将实施例 1 中蒸镀时的基材膜的表面温度分别改变为 43°C (实施例 3)、 48°C (实施例 4)、 53°C (实施例 5),未形成树脂涂层,除此之外,与实施例 1 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价。将结果示于表 1。在所有的实施例的所有评价项目中均确认了良好的性能。

[0074] <实施例 6、7 及 8>

[0075] 使实施例 5 中蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 0.45 质量 % (实施例 6)、0.70 质量 % (实施例 7)、0.95 质量 % (实施例 8),除此之外,与实施例 5 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价。将结果示于表 1。在所有的实施例的所有评价项目中均确认了良好的性能。

[0076] <实施例 9>

[0077] 使实施例 1 中蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 1.05 质量 %,使蒸镀时的基材膜的表面温度为 38°C ,未形成树脂涂层,除此之外,与实施例 1 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价。将结果示于表 1。在所有评价项目中均确认了良好的性能。

[0078] <实施例 10、11 及 12>

[0079] 使实施例 1 中蒸镀的铝的厚度(金属蒸镀层的平均厚度)为 95nm(实施例 10)、50nm(实施例 11)、25nm(实施例 12),未形成树脂涂层,除此之外,与实施例 1 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价。将结果示于表 1。在所有的实施例的所有评价项目中均确认了良好的性能。

[0080] <实施例 13>

[0081] 对于实施例 9 中蒸镀前的基材膜,使用氩作为放电气体,在输出功率为 700W、放电量为 $212\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 、线速度(line speed)为 $100\text{m}/\text{min}$ 的条件下进行等离子体处理,而且使蒸镀时的基材膜的表面温度为 53°C ,除此之外,与实施例 9 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价。将结果示于表 1。在所有评价项目中均确认了良好的性能。

[0082] <实施例 14>

[0083] 在实施例 13 中,在基材膜的制造中,在将 EVOH 熔融之前,不添加合成二氧化硅,使蒸镀时的基材膜的表面温度为 38°C ,除此之外,与实施例 13 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价。将结果示于表 1。在所有评价项目中均确认了良好的性能。

[0084] <比较例 1>

[0085] 在实施例 1 中,在基材膜的制造中,在将 EVOH 熔融之前,不添加合成二氧化硅,使蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 1.15 质量 %,未形成树脂涂层,除此之外,与实

施例 1 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价。得到的蒸镀膜的金属蒸镀层的平均粒径为 155nm,蒸镀膜的氧透过度为 $0.16\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$,多层膜的氧透过度为 $0.28\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$,可见阻气性的恶化,性能不足。

[0086] <比较例 2>

[0087] 在实施例 1 中,在基材膜的制造中,在将 EVOH 熔融之前,不添加合成二氧化硅,使蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 0.15 质量%,未形成树脂涂层,除此之外,与实施例 1 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价,可见阻气性的恶化,性能不足。

[0088] <比较例 3>

[0089] 在实施例 2 中,使蒸镀时的基材膜的表面温度为 62°C ,除此之外,与实施例 2 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价,但层压前后的阻气性的恶化(OTR 恶化)大,性能不足。

[0090] <比较例 4>

[0091] 在实施例 13 中,使蒸镀时的基材膜的表面温度为 62°C ,使蒸镀前的基材膜中含有的挥发成分的含量为 0.15 质量%,除此之外,与实施例 13 同样地操作,得到了蒸镀膜及多层膜,进行了上述得到的蒸镀膜和多层膜的评价,但层压前后的阻气性的恶化(OTR 恶化)大,性能不足。

[0092] 在表 1 中,“无机氧化物”、“等离子体处理”及“树脂涂层”栏的“○”表示使用、进行或形成了它们,“×”表示未使用、未进行或未形成它们。使用“无机氧化物”是与实施例 1 中使用的相同的“合成二氧化硅”。

[0093] [表 1]

[0094]

	无机 氧化物	蒸镀膜的 基材膜中含 有的挥发成 分的含量	蒸镀时的 基材膜的 表面温度	等离子体 处理	树脂涂层	金属蒸镀 层的平均 厚度	金属蒸镀 层的平均 粒径	层压前的OTR $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$	层压后的OTR $\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$	OTR差
	O/x	质量%	℃	O/x	O/x	nm	nm	$\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$	$\text{mL}/\text{m}^2 \cdot \text{天} \cdot \text{atm}$	后OTR-前OTR
实施例1	○	0.15	38	×	○	70	35	0.08	0.09	0.01
实施例2	○	0.15	38	×	×	70	35	0.07	0.11	0.04
实施例3	○	0.15	43	×	×	70	64	0.08	0.12	0.03
实施例4	○	0.15	48	×	×	70	74	0.09	0.13	0.04
实施例5	○	0.15	53	×	×	70	95	0.10	0.15	0.05
实施例6	○	0.45	53	×	×	70	118	0.13	0.18	0.05
实施例7	○	0.70	53	×	×	70	123	0.15	0.20	0.05
实施例8	○	0.95	53	×	×	70	142	0.15	0.23	0.08
实施例9	○	1.05	38	×	×	70	92	0.11	0.18	0.07
实施例10	○	0.15	38	×	×	95	42	0.05	0.07	0.02
实施例11	○	0.15	38	×	×	50	55	0.60	0.65	0.05
实施例12	○	0.15	38	×	×	25	72	1.21	1.30	0.09
实施例13	○	1.05	53	○	×	70	102	0.11	0.15	0.04
实施例14	×	1.05	38	○	×	70	143	0.16	0.25	0.09
比较例1	×	1.15	53	×	×	70	155	0.16	0.28	0.12
比较例2	×	0.15	53	×	×	70	152	0.06	0.17	0.11
比较例3	○	0.15	62	×	×	70	163	0.18	0.32	0.14
比较例4	○	0.15	62	○	×	70	163	0.16	0.28	0.12

[0095] 如表1的结果所示,实施例的蒸镀膜的金属蒸镀层的利用电子显微镜测得的平均粒径为150nm以下,在层压加工前后,可抑制产生针孔、裂缝,可抑制阻气性降低。另一方面,比较例的蒸镀膜的平均粒径大于150nm,在层压加工前后产生针孔、裂缝,阻气性恶化。

[0096] 工业适用性

[0097] 通过本发明的蒸镀膜,可抑制在层压等蒸镀膜加工时产生针孔、裂缝,可抑制阻气性的降低。因此,该蒸镀膜可优选作为包装材料、真空绝热体的材料使用。

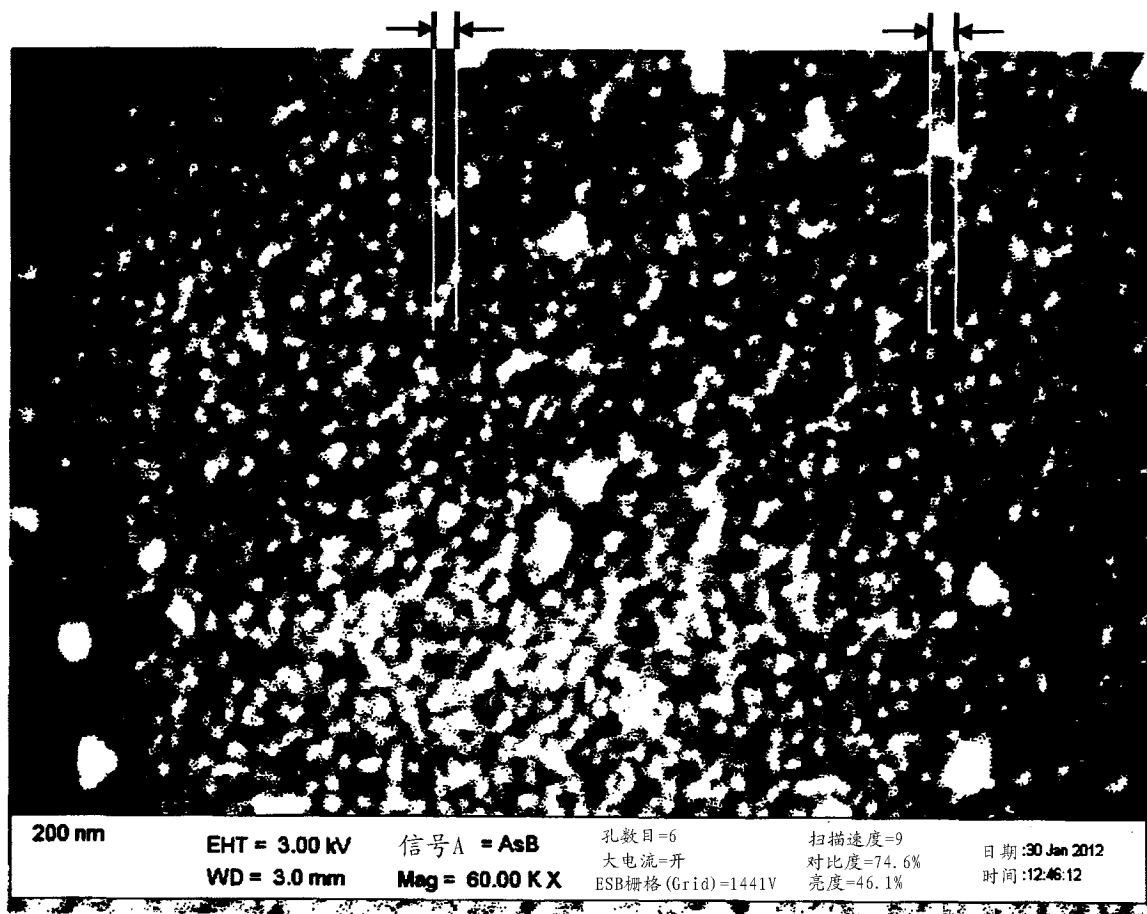


图 1