[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B32B 27/18
B32B 19/02
B32B 27/28 B32B 27/30

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95190045.5

[45]授权公告日 2001 年 12 月 26 日

[11]授权公告号 CN 1076662C

[22]申请日 1995.1.24
[21]申请号 95190045.5
[30]优先权
[32]1994.1.24 [33]JP [31]6013/1994
[32]1994.1.26 [33]JP [31]7026/1994
[32]1994.1.26 [33]JP [31]7027/1994
[32]1994.1.26 [33]JP [31]7029/1994
[86]国际申请 PCT/JP95/00073 1995.1.24
[87]国际公布 WO95/19887 日 1995.7.27
[85]进入国家阶段日期 1995.9.25
[73]专利权人 住友化学工业株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 儿谷晃造 川北敏夫
阪谷泰一 黑田俊也
[56]参考文献
EP0331072A2 1989. 9. 6 B32B27/20
审查员 陆建军
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图页数 13 页

[54]发明名称 层叠体、层叠膜及其成形品

[57]摘要

层叠体、层叠薄膜或成形品，其特征是在气阻性物质构成的层上，至少具有 1 层（或者 1 部分）由含有树脂和、纵横比 50 以上 5000 以下的无机层状化 合物的树脂组合物构成的层(1)。上述气阻性物质适合使用金属或氧化物、乙烯—乙烯基醇共聚物、或者聚偏氯乙烯。这些层叠体、层叠薄膜或成形品可 以发挥大大超过以往塑料材料的优良的气阻性。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 层叠体，其中在气阻性物质构成的层上至少配置一层由含有树脂和，纵横比 50 以上 5000 以下的在溶剂中具有膨润、解离性质的无机层状化合物的树脂组合物构成的层。

2. 权利要求 1 所述的层叠体，上述的由气阻性物质构成的层配置在其他的树脂层上。

3. 权利要求 1 所述的层叠体，其中上述的气阻性物质是由金属或氧化物构成的。

4. 权利要求 1 所述的层叠体，其中上述的气阻性物质的层是以乙烯－乙烯基醇为主成分的层构成的。

5. 权利要求 1 所述的层叠体，其中上述的气阻性物质的层是以聚偏氯乙烯为主成分的层构成的。

6. 权利要求 1 所述的层叠体，其中上述的无机层状化合物是粒径 5μm 以下的无机层状化合物。

7. 权利要求 1 所述的层叠体，其中上述的无机层状化合物是由具有膨润性的粘土矿物组成的。

8. 权利要求 1 所述的层叠体，其中上述的无机层状化合物是纵横比 200～3000 的无机层状化合物。

9. 权利要求 1 所述的层叠体，其中构成上述树脂组合物（无机层状化合物/树脂）的体积比在（5/95）～（90/10）的范围内。

10. 权利要求 1 所述的层叠体，其中构成上述树脂组合物的树脂是高氢键性树脂。

11. 权利要求 10 所述的层叠体，其中上述的高氢键性树脂，是每单位树脂重量的氢键性基团或离子性基团的重量百分率在 30 % 以上 50 % 以下的树脂。

12. 权利要求 10 所述的层叠体，其中上述的高氢键性树脂是聚乙烯醇或者多糖类。

13. 权利要求 10 所述的层叠体，其中上述的树脂组合物进而含有氢键性基团用交联剂。

14. 权利要求 13 所述的层叠体，其中上述的氢键性基团用交联剂是锆化合物。

15. 权利要求 1 所述的层叠体，其中在 30℃、60 % RH 的条件下的氧透过率是 0.2cc/m^2.day.atm 以及。

16. 权利要求 1 所述的层叠体，具有层叠膜的形状。

17. 层叠膜，其中在基材上至少具有一层由权利要求 1 ~ 16 任何一项所述的层叠体构成的层。

18. 权利要求 17 所述的层叠膜，其中在 30℃、60 % RH 的条件下的氧透过率是 0.2cc/m^2.day.atm 以下。

19. 成形品，其中至少含有一部分由权利要求 1 ~ 16 中任何一项所述的层叠体构成的部分。

20. 权利要求 19 所述的成形品，其中在 30℃、60 % RH 的条件下的氧透过率是 0.2cc/m^2.day.atm 以下。

21. 层叠体，具有至少一层由从双向拉伸的聚丙烯、双向拉伸的尼龙、及双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯中选出来的树脂构成的层；及至少一层权利要求 1 ~ 16 中任何一项所记载的层叠体的层。

22. 权利要求 21 所述的层叠体，具有层叠膜的形状。

说　明　书

层叠体、层叠膜及其成形品

本发明涉及含有至少1层由气阻性优良的树脂组合物组成的层的层叠体或者层叠薄膜，以及具有由该树脂组合物构成部分的成形品。

作为功能性薄膜一种的气阻性薄膜被广泛地用于食品、医药、农药、化妆品等注重“质量”问题的内容物的保存、保护的用途上。这些用途中的重要的一种是“包装”领域。

对于包装，即“包装物品”、或包装的“材料”所要求的功能是多方面的。这些“包装”的功能性例子可以举出机械的保护性、安全性、卫生性、操作性、商品性(透明性、印刷性、热密封性)、方便性、经济性等。这些各种的功能之中，内容物的保存乃至保护性中的重要因素之一的各种“气阻性”是影响上述食品等内容物保存性的重要性质，随着近年来流通形态、包装技术的多样化、添加剂限制的强化、嗜好的变化等，这种气阻性的重要性越来越增长。另一方面，这种“气阻性”在过去也是一般塑料材料的重大弱点。

食品变质的重要因素是氧、光、热和/或水分，其中的氧是变质的起因物质。具有气阻性的材料(气阻材料)主要是能有效地屏障氧的材料，该气阻性材料在发挥屏障氧功能的同时，通常又通过各种防止食品变质的控制手段(填充气体、真空包装等)发挥所需要的功

能。这些气阻性材料基于对以氧气为主的各种气体、有机溶剂蒸汽、香气等的屏障功能，以及基于此的防锈、防臭、防升华等的功能而极其有效地应用在点心袋、松鱼袋软包装食品、碳酸饮料容器等食品、或者化妆品、农药、医疗等多种领域中。

在由热可塑性树脂组成的薄膜中，特别是被定向的聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺等的薄膜中，由于具有优良的力学性质和耐热性、透明性，所以广泛地应用于包装材料。可是将这些材质的薄膜用作食品包装用时，由于对于氧等其他气体的屏障性不充分，通过氧化劣化或者由于需氧性微生物的作用，很容易使内容物的食品变质。进而产生食品中的香气成分透过包装扩散到外边，使得食品的风味失去，或者由于外面水分的进入而使内容物潮湿，口味变坏等种种问题。因此，将上述的聚丙烯等材质的薄膜作为食品包装用时，通常大多是采用层叠其他气体屏障性优良的膜(或者层)的方法。

作为增大乃至表现气阻性的方法，已经知道的有在树脂中分散扁平形态无机物的方法。例如在特开昭 62—148532 号公报中公开了使用由浓度 30%的 1,6—己烷聚碳酸酯二醇的聚氨酯树脂溶液 100 重量份和云母微粉末 25 重量份和、二甲基甲酰胺 60 重量份构成的涂覆液组合物，涂覆在脱膜性基材上、干燥，接着从基材上剥离的气阻性薄膜的制造方法。

另外，在特开昭 64—043554 号公报中公开了在乙烯/乙烯醇共聚物的甲醇水溶液中，添加平均长度 7μm、纵横比 140 的云母，将其注入冷水中后，沉淀、过滤、干燥后，作成颗粒然后得到薄膜的方法。

进而在特开平 3—93542 号公报中公开了将含有甲硅烷基改性

聚乙烯醇和合成锂蒙脱石以重量比 50:50 形成的涂覆组合物涂布在双向延伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯(OPET)上，使之干燥、热处理(130℃～150℃)的被覆塑料膜的制造方法。

可是，用这些以往技术得到的薄膜还不具有充分的气阻性，作为实用性的气阻性薄膜难以说具有满意的效果。

过去，作为赋与气阻性的重要手段之一，已经知道的有以下在薄膜上赋与气阻性的方法，即在由热可塑树脂构成的薄膜的至少一个表面上，使用铝等金属和、氧化硅、氧化铝等氧化物，通过真空蒸镀等方法来形成薄膜。可是这种薄膜形成过程中容易形成气孔，另外，由于薄膜的柔软性、机械强度的不足，引起薄膜的变形，在性能上会大幅度地降低，其结果，很难说对薄膜能赋与满意的气阻性。

本发明的目的在于提供为解决上述课题的层叠体、层叠薄膜或者其成形品，更具体的说是提供具有优良水准的气阻性的层叠体、层叠薄膜或者其成形品。

本发明者们经过深入研究的结果，发现在由气阻性物质构成的层上，进而再组合由具有特定纵横比的无机层状化合物分散在树脂中而构成的树脂组合物层(或者一部分)，作成层叠体、层叠膜或者其成形品，是可以发挥极其优良气体屏障性的层叠体、层叠薄膜或成形品。

本发明的层叠体就是基于上述的发现而完成的，更具体的说，在由气阻性物质构成的层上至少配置 1 层由树脂和含有纵横比 50 以上 5000 以下的无机层状化合物的树脂组合物构成的层。

按照本发明，进而提供具有层叠膜形状的上述层叠体。

按照本发明，进而提供在基体材料上具有至少一层由气阻性物质构成的层和在该气阻性物质层上配置的由含有树脂和纵横比50以上5000以下的无机层状化合物的树脂组合物层构成的层叠体的层叠薄膜。

按照本发明进而提供至少含有一部分由气阻性物质构成的层和，在该气阻性物质层上配置的含有树脂和纵横比为50以上5000以下无机层状化合物的树脂组合物层构成的层叠体的成形品。

附图的简单说明

图1为表示无机层状化合物的X线衍射峰和该化合物的"单位厚度a"之间关系的模式图。

图2为表示含有无机层状化合物树脂组合物的X线衍射峰和该组合物的"面间隔d"关系的模式图。

图3为表示因对应"面间隔d"的峰重合在晕圈(或背景)上而难以检测时，树脂组合物的x线衍射峰和该组合物的"面间隔d"关系的模式图。在此图中，将除去比$2\theta_d$小角度侧基线的部分面积作为对应于"面间隔d"的峰。

图4为表示由树脂膜3和，该树脂膜3上配置的气阻性物质层2和，该气阻性物质层2上配置的无机层状化合物层1构成的本发明层叠薄膜结构的模式断面图。

图5为表示在上述图4的含有无机层状化合物的层1上，进而配置层叠用基材4而构成本发明层叠薄膜的其他状态的模式断面图。

图6为表示在上述图4状态的树脂膜3和侧面上进一步配置层叠用基材4而构成的本发明层叠膜结构的其他状态的模式断面图。

图 7 为表示在上述图 4 状态的含有无机层状化合物层 1 的面侧和，树脂膜 3 和侧面双方上，分别进一步配置层叠用基材 4 和 4a 而构成本发明层叠膜结构的其他状态的模式断面图。

图 8 为表示由具有成膜性的气阻性物质层 2a 和，在该气阻性物质的层 2a 上配置含有无机层状化合物(树脂组合物)层 1 构成的本发明的层叠膜结构的一状态模式断面图。

图 9 为表示在上述图 8 的状态的含有无机层状化合物层 1 上，进一步配置层叠用基材 13 构成本发明层叠膜结构的其他状态模式断面图。

图 10 为表示在上述图 8 的状态下的气阻性物质层 2a 的侧面，进一步配置层叠用基材 13 而构成本发明层叠膜结构的其他状态的模式断面图。

图 11 为表示在上述图 8 的状态下含有无机层状化合物层 1 的侧面和，气阻性物质层 2a 的侧面的双方面上，进一步分别配置层叠用基材 13 和 13a 而构成本发明层叠膜结构的其他状态的模式断面图。

图 12(表 1)是表示由实施例得到的层叠膜的结构及氧透过率数据的表。

图 13(表 2)是表示由其他实施例得到的层叠膜的结构及氧透过率数据的表。

图 14(表 3)是表示进而由其他实施例得到的层叠膜的结构及氧透过率的数据的表。

图 15 是表示使用实施例的聚乙烯醇 PVA—117H/kunipia F 组合物的 X 线衍射峰的图。

图 16 是表示实施例中使用的 kunipia F(蒙脱石)的 X 线衍射峰的图。

图 17 是表示面间隔 d＝19.62 埃(Å)的组合物的 X 线衍射峰(上述图 2 和图形)的图。

图 18 是表示面间隔 d＝32.94 埃的组合物的 X 射线衍射峰(上述图 2 和图 3 的图形)的图。

图 19 是表示面间隔 d≧44.13 埃的组合物的 X 线衍射峰(上述图 3 的图形)的图。

图 20 是表示面间隔 d≧44.13 埃的组合物的 X 线衍射峰(上述图 3 的图形)的图。

图 21 是在后述的“折曲试验法”中，说明折曲法的模式图。

以下，根据需要参照附图进一步详细说明本发明。

本发明中所使用的“无机层状化合物”是指单位结晶层互相重叠后，形成层状结构的无机化合物。换言之，所称“层状化合物”是指具有层状结构(layer structure)的化合物或物质，“层状结构”是指原子以共价键强烈地结合紧密地排列的面，通过范德沃尔斯力等弱结合力成为略平行重叠的结构。

可用于本发明的“无机层状化合物”，只要用后述的方法测定的“纵横比”为 50 以上 5000 以下即可，对于其他没有特定的限制。从气阻性方面考虑，纵横比优选的是在 100 以上(特别优选的是 200 以上)。

上述的纵横比不足 50 时，气阻性的表达不充分。另一方面，纵横比超过 5000 时，得到该无机层状化合物的技术很困难，并且成本及经济上价格昂贵。从易于制造方面来看，此纵横比优选的是在

2000 以下(更优选的是在 1500 以下)。从气阻性及制造容易性的平衡方面考虑，此纵横比最优选的是 200～3000 的范围内。

从制成薄膜或者成形品时的制膜性以至成形性方面考虑，用后述方法测定的"粒径"优选的是 5μM 以下。此粒径超过 5μM 时，则树脂组合物的制膜性乃至成形性有下降的趋势。从树脂组合物透明性方面考虑，此粒径更优选的是在 3μM 以下。将本发明的树脂组合物用于强调透明性的用途(例如，食品包装用途)方面时，此粒径最好为 1μM 以下。

无机层状化合物的具体例子可以举出石墨、磷酸盐类衍生物型化合物(磷酸锆系化合物)、硫族化合物、粘土系矿物等。此处所述"硫化物"是 指 IV 族(Ti、Zr、Hf)、V 族(V、Nb、Ta)和/或 VI 族(Mo、W)元素的二硫化物，即用式 MX_2 表示的化合物(式中，M 为上述元素、X 为硫族化合物(S、Se、Te)。

从为了易于得到大纵横比的方面考虑，最好使用在溶剂中具有膨润、解离性质的无机层状化合物。

用于本发明的无机层状化合物在溶剂中的"膨润、解离"性的程度，可以通过以下的"膨润、解离"试验进行评价。该无机层状化合物的膨润性，在下述膨润性试验中，优选的是约 5 以上(更优选的是 20 以上)。另一方面该无机层状化合物的解离性，在下述解离性试验中，优选的是约 5 以上(更优选的是 20 以上)。此时，作为溶剂应使用比无机层状化合物的密度小的溶剂。无机层状化合物是天然膨润性粘土矿物时，最好使用水作为溶剂。

〈膨润性试验〉

将无机层状化合物 2g 缓慢地加到 100ml 溶剂中(以 100ml 量筒

作为容器)。静置后，在23℃下，经过24小时后，从无机层状化合物分散层和上清液的界面刻度值，读出前者(无机层状化合物分散层)的体积。此数值越大，膨润性越高。

〈解离性试验〉

将无机层状化合物30g缓慢地加到1500ml溶剂中，用分散机(浅田铁工(株)制、Disper－MH－L、叶片直径52mm、转速3100rpm、容器容量3升、底面—叶片间的距离28mm)次线速度8.5m/Sec分散90分钟后(23℃)、取出分散液100ml，加入到量筒中，静置60分钟后，从与上清液间的界面，读出无机层状化合物分散层的体积。

作为在溶剂中膨润、解离的无机层状化合物最好使用在溶剂中具有膨润、解离性的粘土矿物。粘土系矿物的一般可分类为在二氧化硅的四面体层的上部具有的铝或镁等为中心金属的八面体层的二层结构的类型和，二氧化硅的四面体从两侧夹住以铝或镁等为中心金属的八面体层的三层结构的类型。作为前者二层结构类型可以举出高岭石类、叶状蛇纹石类等，作为后者的三层结构类型按层间阳离子数可举出蒙脱石类、蛭石类、云母类等。

作为这些粘土系矿物，具体可列举，高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石、叶蛇纹石、纤蛇纹石、叶蜡石、蒙脱石、锂蒙脱石、Tetrasilylic Mica、钠带云母、白云母、珍珠云母、滑石、蛭石、金云母、绿脆云母、绿泥石等。

(粒径)

考虑到树脂组合物中(真正的)粒径测定的困难性等，作为本发明中无机层状化合物的粒径，使用在溶剂中的后述的动态光散射法

(光子相关法)求出的值(L)。这里的动态光散射法是指利用激光散射现象的粒子系测定法，将来自作布朗运动粒子群的散射光，即依存于该粒子的运动速度乃至粒子径的"摆动"的散射光检测出来，通过计算求得有关粒子径的数据的方法。

按照本发明的发现，树脂中无机层状化合物的粒径与由此动态光散射法求出的"溶剂中的粒径"应很近似。例如用溶剂(与此动态光散射法中使用的溶剂相同)充分膨润了的无机层状化合物复合在树脂上时，该树脂中的无机层状化合物的粒径与用动态散射法求出的"溶剂中的粒径"充分地近似。

(纵横比)

本发明中的无机层状化合物的纵横比 Z 是从 Z=L/a 的关系求出的。其中 L 表示溶剂中，用上述动态光散射法求出的无机层状化合物的粒径，a 是无机层状化合物的单位厚度。这里的"单位厚度 a"是用后述的粉末 X 射线衍射法，对无机层状化合物单独测定而决定的值。更具体的是在横轴为 2θ、纵轴为 X 线衍射峰强度的图 1 的模式图中，从观测到的衍射峰中对应于最小角度一侧峰的角度 θ，根据 Bragg 式($n\lambda=2D\ Sin\theta$、$n=1,2,3\cdots\cdots$)求出的间隔作为"单位厚度 a"(关于粉末 X 线衍射法的详细内容可参照盐川二朗主编的"仪器分析入门(a)"69 页(1985 年)化学同人社发行)。

对应基于无机层状化合物单独测定的上述 Z=L/a 的关系，粉末 X 射线衍射本发明的树脂组合物时，通常可以求出该树脂组合物中无机层状化合物的面间隔 d。

更具体的是在横轴为 2θ、纵轴为 X 射线衍射峰的强度的图 2 模式图中，从对应上述"单位厚度 a"衍射峰位置，在小角度(间隔大)

侧观测的衍射峰中，将对应于最小角度侧的峰的间隔作为“面间隔d”(a＜d)。如图3模式图所示，对应于上述“面间隔d”的峰与晕圈(或者背景)重合，检出困难时，可以将除去比$2\theta_d$小角度侧的基线部分的面积作为对应于“面间隔d”的峰。其中“θ_d”相当于“(单位长度a)＋(1条树脂链的宽度)”的衍射角(关于此面间隔d决定法的详细说明请参照岩生周一等编写的“粘土事典”、35页以下及271页以下、1985年、(株)朝仓书店)。

这样，在树脂组合物的粉末X射线中，观测的衍射峰(对应于面间隔d)的“积分强度”相对于成为基准的衍射峰(对应于面间隔a)的积分强度的相对比，优选的是2以上(更优选的是10以上)。

通常，上述面间隔d和“单位厚度a”的差，即k＝(d－a)的值(换算成长度时)是与构成树脂组合物的1条树脂链的宽度相等或更大(k＝(d－a)≧1条树脂链的宽度)。这样的“1条树脂链的宽度”可以用模拟计算等求出(例如参照“高分子化学序论”、103～110页、1981年、化学同人社出版)。对于聚乙烯醇是4～5Å(水分子是2～3Å)

上述的纵横比Z＝L/a未必与树脂组合物中的无机层状化合物的“真正的纵横比”相等，但由于下述的理由，此纵横比Z与“真正的纵横比”近似。

也就是，树脂组合物中的无机层状化合物的“真正的纵横比”直接测定是困难的。另一方面用树脂组合物的粉末X射线衍射法求出的面间隔d和，用无机层状化合物单独的粉末X射线衍射法求出的“单位厚度a”之间存在a＜d的关系，而且(d－a)的值是该组合物中的1条树脂链的宽度以上时，树脂组合物中的树脂可以插入无机层

状化合物的层之间。因此，树脂组合物中无机层状化合物的厚度与上述“单位厚度 a”近似，即树脂组合物中“真正的纵横比”与上述无机层状化合物单独的“纵横比 Z”近似是有充分稳妥性的。

如上所述，树脂组合物中真正的粒径的测定是极其困难的，可是用与动态光散射法中使用的“溶剂”同种的溶剂充分膨润了的无机层状化合物，复合在树脂中制成树脂组合物时，可以认为树脂中的无机层状化合物的粒径与溶剂中的粒径相当接近。但是由于用动态光散射法求出的粒径 L，超过无机层状化合物的长径 L max 的可能性相当低，所以真正的纵横比(L max/a)小于本发明中使用的“纵横比 Z”(L max/a＜Z)的可能性从理论上讲是很低的。

从上述二点出发，可以认为本发明所使用的纵横比的定义 Z 具有充分的准确性。本说明书中，“纵横比”或“粒径”是指上述定义的“纵横比 Z”或者“动态光散射法求出的粒径 L”。

(溶剂)

本发明中，对于膨润上述无机层状化合物的溶剂只要是制造树脂组合物时使用的溶剂即可，对此没有特殊的限制。例如使用天然膨润性粘土矿物作为无机层状化合物时，作为该溶剂可以使用水；甲醇等的醇类；二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、丙酮等极性溶剂；或者这些溶剂的 2 种以上的混合物。从树脂组合物成膜或成形后易于除去的观点考虑，优选的是使用沸点比较低的水、甲醇等的醇类。

(树脂)

本发明中，与上述无机层状化合物一起构成树脂组合物的“树脂”，只要是能将该无机层状化合物进行稳定的分散并保持的树脂就可以，对此没有特殊的限制。从树脂组合物的气阻性方面来看，

合适的可以使用例如聚乙烯醇(PVA)、乙烯－乙烯醇共聚物(EVOH)、聚偏氯乙烯(PVDC)、聚丙烯腈(PAN)、多糖类、聚丙烯酸及其酯类等。

(高氢键性树脂)

构成树脂组合物的"树脂"，从作为该组合物的气阻性方面来看，优选的是高氢键性树脂。该"高氢键性树脂"中，树脂的单位重量的氢键性基和/或离子性基(有2种以上这些基时，是它们的合计)的重量百分率优选的是10%以上、更优选的是20%～60%(特别优选的是30%～50%)。

其中所称的"氢键性基团"是指至少具有一个直接与碳原子以外的原子(杂原子)健合的氢原子的基团。作为这种氢键性基团可以举出如羟基、氨基、硫羟基、羧基、磺酸基、磷酸基等。

另一方面，所称的"离子性基团"是指在水中，由于水分子的水合程度至少具有一种定域化的"正或负"电荷的基团。这样的离子性基可以举出羧酸盐基、磺酸离子基、磷酸离子基、铵基、鏻基等。

含在高氢键性树脂中的氢键性基或离子性基，在上述之中更优选的是羟基、氨基、羧基、磺酸基、羧酸盐基、磺酸离子基、铵基等。

这些氢键性基或者离子性基的含量可通过核磁共振(NMR)的方法(^{1}H－NMR、^{13}C－NMR 等)进行测定。

用于本发明的高氢键性树脂，只要具有上述的"高氢键性"即可，对此没有特殊的限制。具体的例子可举出聚乙烯醇、乙烯醇的比率在41摩尔%以上的乙烯－乙烯醇共聚物；羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、直链淀粉、支链淀粉、布鲁兰(プルラ

ン)、卡得兰(カードラン)、残丹(Xanthan)、壳质、脱乙酰壳多糖、纤维素等多糖类；聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚苯磺酸、聚苯磺酸钠、聚乙烯亚胺、聚烯丙亚胺、其铵盐、聚乙烯硫醇、聚甘油等。

本发明中，作为上述的"高氢键性树脂"更优选的是使用聚乙烯醇和/或多糖类(或其衍生物)。此外，在理想的聚乙烯醇、—(CH_2-CHOH)$_n$—情况下，作为上述氢键性基团的羟基的百分率约为(17/44)×100＝39%。

本发明中的"聚乙烯醇"是指具有以乙烯醇单体单元为主成分的聚合物。这样的"聚乙烯醇"可以举出通过如醋酸乙烯聚合物的醋酸酯部分加水分解或酯交换(皂化)后而得到聚合物(正确地是成为乙烯醇和醋酸乙烯的共聚物)和、三氟醋酸乙烯聚合物、甲酸乙烯聚合物、三甲基醋酸乙烯聚合物、叔丁基乙烯基醚聚合物、三甲基硅烷乙烯基醚聚合物皂化后而得到的聚合物。(关于聚乙烯醇的详细情况可以参照 Poval 会编"PVA 的世界"、1992 年、(株)高分子刊行会；长野等、"Poval"、1981 年、(株)高分子刊行会)。

聚乙烯醇中的"皂化"程度，以摩尔百分率计优选的是 70%以上，更优选的是 85%以上。此外，聚乙烯醇的聚合度，优选的是 100 以上 5000 以下，更优选的是 200 以上 3000 以下。

(多糖类及其衍生物)

另一方面，本发明中可使用的"多糖类及其衍生物"中也包含了通过各种单糖类的缩聚合，在生物体系内合成了的生物体高分子、及将它们进行化学修饰的物质。作为这些"多糖类及基衍生物"的具体例可以举出纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素等纤维素衍生物；直链淀粉、支链淀粉、布鲁兰、卡得兰、残丹、

壳质、脱乙酰壳多糖等。

（氢键性基团用交联剂）

本发明中，作为构成树脂组合物的树脂使用高氢键性树脂时，为了改进该高氢键性树脂的耐水性（耐水环境试验后的气阻性），必要时也可以使用氢键性基团的交联剂。

对于本发明中可使用的氢键性用交联剂没有特殊的限制，但作为该交联剂的合适例子可以举出钛系偶合剂、硅烷系偶合剂、三聚氰胺系偶合剂、环氧系偶合剂、异氰酸盐系偶合剂、铜化合物、锆化合物等。从提高耐水性方面考虑最优选的是使用锆化合物。

作为锆化合物的具体例可以举出氯氧化锆、羟基氯化锆、四氯化锆、溴化锆等卤化锆；硫酸锆、碱性硫酸锆、硝酸锆等无机酸锆盐；甲酸锆、醋酸锆、丙酸锆、辛酸锆、硬脂酸锆等有机酸锆盐；碳酸锆铵、硫酸锆钠、醋酸锆铵、草酸锆钠、柠檬酸锆钠、柠檬酸锆铵等锆络合盐等。

对于氢键性基团用交联剂的添加量没有特殊的限制，但是交联剂的交联生成基的摩尔数（CN）和高氢键性树脂的氢键性基团的摩尔数（HN）之比（K＝CN/HN）优选的是在 0.001 以上，10 以下的范围内。此摩尔数的比 K 更优选的是在 0.01 以上 1 以下的范围内。

（透明性）

含有本发明树脂组合物的薄膜或成形品（层叠体或层叠薄膜），从用于包装等用途时的方便性看，最好具有透明性。该透明性，在波长 500nm 的全光线透过率，最好为 80％以上（更优选在 85％以上）左右。这样的透明性例如可以用市售的分光光度计（日立制作所制、自动分光光度计 330 型）适当测定。

（氧透过率）

含有本发明的树脂组合物的薄膜或成形品具有气阻性，但该气阻性，优选的是在 30℃、60%RH(相对湿度)的条件下的氧透过率在 0.5cc/m^2. day. atm 以下，更优选的是 0.2cc/m^2. day. atm 以下，(特别优选的是 0.15cc/m^2. day. atm 以下。)

(耐折曲性)

含有本发明的树脂组合物的薄膜或成形品最好具有耐折曲性。该"耐折曲性"，是指将本发明的树脂组合物、层叠体或层叠薄膜用于后述的"折曲试验"时，用 $R=P_F/R_I$(P_F 表示折曲试验后的氧透过率，P_I 表示折曲试验前的氧透过率)定义的氧透过率的增加率 R，优选的是 20 以下，更优选的是 10 以下(特别是 3 以下)。在进行该"折曲试验"时，树脂组合物是通过在聚偏氯乙烯涂层的双向拉伸的聚丙烯薄膜(厚度 25μM、商品名：七ネシKOP、大赛璐社制)上，设置干燥的厚度为 0.8μM 的该树脂组合物层，全体作为层叠薄膜的状态下用于上述折曲试验。

(折曲试验)

在作为试验对象的层叠薄膜的无机层状化合物含有层(树脂组合物层)一侧上，以固形成分 3g/m^2 的比例，用聚氨酯系粘合剂(三洋化成制、商品名：Yunoflex－J3)，使用层叠机(康井精机社制、商品名：Test－coater)，在 4kg/cm^2 的压力下，以 6m/分钟的速度，对宽 33cm 的无拉伸聚丙烯薄膜(东洋纺制、商品名：Pyren film CT、厚度 50μM)进行层叠。将这样层叠了的薄膜，制成长 12cm、宽 12cm 的样品试验片。

该试验片的"折曲"如下进行。即，如图 21 的模式图，将该试验

片(步骤1)，用手以1cm间隔，折叠成手风琴状(步骤2)、以该手风琴形状的状态夹在2个丙烯酸树脂平板(大小：15cm×15cm、厚度：约5mm)之间，加上荷重5kg，放置30分钟(步骤3)。取下荷重，将该试验片展开后(步骤4)，在与"最初的折叠"相垂直的方向，与上述相同，通过重复步骤2—3，将试验片以1cm的间隔，折曲成手风琴状，作为"折曲后的试验片"(步骤5)。

对于过样制作的"折曲后的试验片"，用后述的方法进行氧透过率测定。由于"折曲"在无机层状化合物含有层上形成气孔时，有增大氧透过率的趋势。

(树脂组合物)

本发明中使用的无机层状化合物和树脂的组合比(体积比)；优选的是无机层状化合物/树脂的体积比("装入"时的比)在5/95～90/10的范围内，更优选的体积比是在5/95～50/50的范围内(特别是体积比在10/90～30/70的范围内)。另外，该体积比在5/95～30/70范围内时，对提高薄膜或成形品的柔软性是有利的。上述无机层状化合物/树脂的体积比(体积比率)小于5/95时，屏障性有降低的趋势。另一方面，当该体积比超过90/10时，成膜性或成形性有降低的趋势。

从抑制由于折曲而屏障性降低方面考虑，体积比为7/93以上为最好。另一方面，从抑制树脂组合物组成的层的柔软性或从基材上的剥离性方面考虑，体积比最好为17/83以下。即，(无机层状化合物/树脂)的体积比在7/93—17/83的范围内，特别能抑制由于折曲引起的屏障性的降低，而且在容易得到高剥离强度方面是特别优选的。

这样的体积比可将这些成分的“装入”时的重量比的分子(无机层状化合物的重量)及分母(树脂的重量)的值，分别除以其密度而求得。树脂(例如，聚乙烯醇)的密度，一般是由于结晶化度(crystallinity)的不同而有若干不同，但在上述体积比的计算时，例如可将聚乙烯醇的结晶化度假定为50%来计算。

(制造方法)

由上述无机层状化合物和树脂组成的组合物的配合及制造方法没有特别的限制。从配合时的均匀性或操作容易性方面考虑，例如可采用以下方法：将溶解树脂的溶液与预先膨润、解离无机层状化合物的分散液进行混合后，除去该溶剂的方法(第1方法)；将膨润、解离无机层状化合物的分散液添加到树脂中，除去溶剂的方法(第2方法)；在溶解树脂的溶液中，加入无机层状化合物，作为膨润、解离的分散液，除去溶剂的方法(第3方法)；热混炼树脂和无机层状化合物的方法(第4方法)等。从容易得到无机层状化合物的较大的纵横比方面考虑，最好使用前三种方法(第1～3方法)。

在上述前二种方法(第1～2方法)中，从系统中除去溶剂后，在110℃以上、220℃以下(进而在130℃以上、210℃以下)的温度下，进行热陈化，从提高薄膜的耐水性(耐水环境试验后的屏障性)方面考虑是很有用的，对陈化时间没有特别的限定，但从薄膜有必要至少达到设定温度来考虑，例如采用热风干燥机类的热介质接触型的干燥方法时，优选1秒钟以上、100分钟以下(更优选3秒～10分种左右)，从耐水性和生产性的平衡来看是好的。

对于该陈化时的热源也没有特别的限制。例如可采用热辊接触、热介质接触(空气、油等)、红外线加热、微波加热等各种方法。

另外，此处说的提高耐水性的效果，特别是当树脂，为高氢键性树脂及/或无机层状化合物是具有膨润性的粘土矿物的任何一种情况(最好是两方)时，显著提高其耐水性。

(气阻性物质)

本发明的层叠体、层叠薄膜或成形品的特征是，由上述的(无机层状化合物/树脂)构成的树脂组合物形成的层(或部分)与由气阻性物质组成的层(或部分)组合起来。本发明的"气阻性"在30℃、60%RH(相对湿度)条件下的氧透过率(表面处理前的基材的屏障性)，优选在30cc/m^2. day. atm以下，更优选的是在10cc/m^2. day. atm以下(特别优选的是在2cc/m^2. day. atm以下)。

本发明中可以使用的气阻性物质，只要具有上述的"气阻性"即可，而没有其他特殊的限制，例如可以适当使用金属或氧化物、乙烯—乙烯醇共聚物、和/或聚偏氯乙烯。这些气阻性物质中，乙烯—乙烯醇共聚物、及聚偏氯乙烯是本身具有成形性或成膜性的物质。

(金属或氧化物)

在本发明中将金属或氧化物作为气阻性物质使用时，通常，这些金属或氧化物，最好以层或膜的形态使用。只要具有气阻性，对在这样的状态下所用的金属，没有特别的限制，但在膜乃至薄膜的状态下，最好用在空气中具有稳定性的。从在空气中的稳定性来看，特别优选使用在薄膜形成后由于氧化而含有稳定的金属(铝等)的膜面。

另一方面，上述"氧化物"，只要具有气阻性，对其种类或"氧化状态"没有特别的限制。作为这样的氧化物，例如最好使用氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锌等。

本发明所用的金属或氧化物膜的膜厚，从气阻性及柔软性(或生产率)的平衡方面来考虑，优选的是 1nm 以上 1000nm 以下，更优选的是 10nm 以上 300nm 以下(特别优选的是 15nm 以上 150nm 以下)。

本发明所用的金属或氧化物膜的形成方法，没有特别的限制，以一般的真空蒸镀法(Vacuum evaporation)为主，也可使用 CVD 法(chemical vapor deposition)、喷镀法等气相沉积法(Vapor—phase deposition)及溶胶一凝胶法等液相沉积法。

本发明中，对上述金属或氧化物膜至少应该在其一个表面上形成的"树脂薄膜"没有特别的限制，但从薄膜强度来看，例如最好使用双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二(醇)酯、双向延伸的尼龙、双向拉伸的聚丙烯等。

(乙烯—乙烯醇共聚物)

本发明中，使用上述乙烯—乙烯醇共聚物作为气阻性物质使用时，作为该乙烯—乙烯醇共聚物，可以适当使用将乙烯与醋酸乙烯共聚合后进行皂化处理后而得到的物质。此时乙烯的摩尔比率，优选的是在 20～60 摩尔%(更优选的是 5～50 摩尔%)的范围内。将乙烯—乙烯醇共聚物薄膜化的方法，没有特别的限制，例如可以使用吹制薄膜法等通常的挤出成形法及乳化液涂覆法、浇铸法等方法。对该薄膜的厚度没有特别限制，但通常优选的是 0.5～50μM 左右(更优选的是 1～30μM 左右)。挤出成薄膜时，从薄膜强度来看，最好使用经过拉伸处理的。

(聚偏氯乙烯)

本发明中，将聚偏氯乙烯作为气阻性物质使用时，作为该聚偏

氯乙烯，对以偏氯乙烯单体为主要成分(偏氯乙烯单体的摩尔比率优选的是70摩尔%以上，更优选的是80摩尔%以上)的聚合物没有特别的限制。该聚偏氯乙烯根据需要也可含有1种以上的各种共聚单体。

对聚偏氯乙烯薄膜化的方法没有特别限制，但除了例如使用T型模等常用的挤出成形法以外，还可适当使用利用水溶性乳液及溶液状态的聚偏氯乙烯的涂覆法(所谓"K涂覆")。对该薄膜的厚度没有特别限制，但通常、优选的是0.5～50μM左右(更优选的为1～30μM左右)。挤出薄膜时，从薄膜的强度来看，最好使用拉伸处理了的。

(在气阻性物质层上层叠的方法)

在上述的气阻性物质层(例如，金属或氧化物的薄膜、乙烯—乙烯醇共聚物层、聚偏氯乙烯层)上，层叠含有无机层状化合物的树脂组合物层的方法，没有特别限制。在气阻性物质层上，可以适当地使用将树脂组合物的涂覆液在基材表面上进行涂抹、干燥、热处理的涂覆方法及将含有无机层状化合物的树脂组合物层从背面开始层叠的方法。气阻性物质层和，树脂组合物层的界面，根据需要，也可进行电晕处理及用增粘涂层剂处理等。

作为上述涂覆方法，可举出直接凹版法及反转凹版法以及微凹版法等凹版法；两辊摆动涂覆法、底部供料三辊反转涂覆法等辊涂覆法；刮刀法及模涂法、浸入涂法、棒刷涂法及这些方法组合起来的涂覆法等。

(层叠状态)

本发明的层叠状态或成形状态，要求至少含有一部分由树脂和

纵横比 50 以上 5000 以下的无机层状化合物的树脂组合物组成的部分(或层)，没有其他特殊限制。更具体地是可以制成薄膜、片、容器等任何一种状态。

将本发明层叠体制成层叠薄膜状态时的一种状态，如图 4 的模式断面图所示。参照图 4，该状态的层叠薄膜，是由树脂薄膜 3 和在该树脂薄膜 3 上配置的气阻性物质层 2 和该气阻性物质层 2 上配置的含有无机层状化合物的(树脂组合物)层 1 组成。

本发明的层叠薄膜，考虑到作为层叠体的气阻性与层叠薄膜强度等机械强度的平衡，根据需要，也可具有图 5～图 7 的模式断面图所示的层叠结构。图 5 状态的层叠薄膜是在上述图 4 状态的含有无机层状化合物的层 1 上进而配置层叠用基材 4。图 6 状态的层叠薄膜是在上述图 4 状态的树脂薄膜 3 的面上进而配置层叠用基材 4。图 7 状态的层叠薄膜是在上述图 4 状态的含有无机层状化合物的层 1 的面和树脂薄膜 3 的面上，进而分别配置层叠用基材 4 和 4a。

在上述气阻性物质本身具有成膜性时(例如，气阻性物质由乙烯—乙烯醇共聚物、聚偏氯乙烯等的树脂组成时)，本发明层叠体也可具有图 8 所示的结构。参照图 8，该状态的层叠薄膜由气阻性物质层 2a 及配置在该气阻性物质层 2a 上的含有无机层状化合物(树脂组合物)的层 1 组成。

在这种的状态下，考虑到作为层叠体的气阻性与薄膜强度等机械强度的平衡，根据需要，也可具有图 9～图 11 的模式断面图所示的层叠结构。图 9 状态的层叠薄膜是在上述图 8 状态的含有无机层状化合物的层 1 上进而配置层叠用基材 13。图 10 状态的层叠薄膜是在上述图 8 状态的气阻性物质层 2a 的面上进而配置层叠用基材

13。图 11 状态的层叠薄膜是在上述图 8 状态的含有无机层状化合物层 1 的面及气阻性物质层 2a 的面上进而分别配置层叠用基材 13 和 13a。

（基材）

对于可以用于本发明的基材层（例如，图 4 状态的树脂薄膜 3）的基材，没有特殊限制，根据目的、用途，可使用树脂、纸、铝箔、木材、布、无纺织物等公知的或一般的基材。

作为构成该基材的树脂，可举出聚乙烯（低密度、高密度）、乙烯—丙烯共聚物、乙烯—丁烯共聚物、乙烯—己烯共聚物、乙烯—辛烯共聚物、聚丙烯、乙烯—醋酸乙烯共聚物、乙烯—甲基丙烯酸甲酯共聚物、离聚物树脂等聚烯（烃）类树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘酸乙二醇酯等聚酯类树脂；尼龙—6、尼龙—6,6、间二甲苯二胺—己二酸缩聚物、聚甲基异丁烯酰亚胺等酰胺类树脂、聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸树脂；聚苯乙烯、苯乙烯—丙烯腈共聚物、苯乙烯—丙烯腈—丁二烯共聚物、聚丙烯腈等苯乙烯或丙烯腈树脂；三醋酸纤维素、二醋酸纤维素等疏水性纤维素类树脂；聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯（特氟隆）等含卤素的树脂；聚乙烯醇、乙烯—乙烯醇共聚物、纤维素衍生物等氢键性树脂；聚碳酸酯、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚醚醚酮树脂、聚苯氧树脂、聚亚甲基氧化物树脂、液晶树脂等工程塑料类树脂等。

在将本发明的层叠体作成薄膜形式的层叠体时，作为外层（构成层叠体外侧的层，例如图 5 状态的层 3、4 或图 7 状态的层 4a），最好配合双向拉伸的聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙及、涂

有被称为“K涂覆”的聚偏氯乙烯的双向拉伸的聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙等。另一方面，作为内层(构成层叠体的内侧或内容物侧的层，例如、图4—5状态的层3、4及图6—7状态的层4、4a)，一般 最好配合热封性良好的树脂，例如聚烯(羟)类树脂。作为这样的聚烯(羟)类树脂，具体可优选例如聚乙烯(低密度、高密度)、乙烯—丙烯共聚物、乙烯—丁烯共聚物、乙烯—己烯共聚物、乙烯—辛烯共聚物、聚丙烯、乙烯—醋酸乙烯共聚物、乙烯—甲基丙烯酸甲酯共聚物、离聚物树脂等。

(树脂组合物层)

对由含有无机层状化合物和树脂的树脂组合物组成的层的厚度，没有特殊限制。该树脂组合物层的厚度，根据应该组合的基材的种类、作为目的的屏障性能等而有所不同，但是干燥厚度优选在10μM以下，在要求更高的透明性时，干燥厚度更优选的是2μM以下(特别是1μM以下)。在该膜厚为1μM以下时，由于在作为层叠体的透明性上显著有利，特别优选用于透明性要求特别高的用途(例如，食品包装用途)上。

对于树脂组合物层膜厚的下限，没有特别限制，但从得到充分的气体阻断效果方面考虑，优选的是1nm以上，更优选的是10nm以上(特别是100nm以上)。

(添加剂等)

另外，在不损坏本发明的效果范围内，在本发明的层叠体或层叠薄膜上，根据需要，也可混合或添加紫外线吸收剂、着色剂、抗氧化剂等各种添加剂。进而，根据需要也可使用层叠化时的粘合剂及印刷油墨等。

本发明中上述的层叠体或层叠薄膜仅含在至少1层(或一部分)上，对其形态没有特别限制。更具体地，也可以是层叠体、成形品(例如，以瓶、盘、杯子为代表的容器)等任意形态。

以下，通过实施例详细地说明本发明，但本发明不受其限制。

实施例

本说明书中所用的各种物性的测定方法如下所述。

<氧透过率>

按照日本工业规格(JIS)规定的方法(JISK－7126)进行测定。

即，在市售的氧透过率测定装置(商品名：OX－TRAN 10/50A、美国 MOCON 社制)中，装入样品薄膜(试验片)，在温度31℃(调湿恒温槽21℃)的测定环境下，测定氧透过率(相对湿度表示约61%)。此时，连续地测定样品薄膜的氧透过率，将当氧透过率实质上达到一定时(通常，从测定开始数小时～3天左右之后)的该氧透过率作为本说明书中的数据。将氧透过量作为纵轴，时间t作为横轴时，若将膜内达到平衡的时间作为θ(Sec)，则以$\theta=d^2/6D$表示(d为样品薄膜的膜厚(μm)、D为扩散常数($(\mu m)^2/sec$)，因此不同的试验样品，测定时间不同。

<厚度的测定>。

0.5μm以上的厚度，通过市售的数字式测厚仪(接触式厚度仪、商品名：超高精度超微头 MH－15M、日本光学社制)来测定。

另一方面，低于0.5μm的厚度，使用重量分析法(将一定面积的薄膜重量测定值除以其面积然后再除以组合物的密度)，或者，使用元素分析法(树脂组合物和基材的层叠体时)求出。

使用元素分析法(测定原理：ICP发光分析法；参照日本分析化

学会编“ICP 发光分析法”、1988 年共立出版(株)发行)时，从层叠体的特定无机元素分析值(来自组合物层)和无机层状化合物单独的特定元素(例如 Si)部分的比，通过计算，求出由本发明的树脂组合物组成的层和基材的比。

＜粒径的测定＞

在市售的超微粒子粒度分析仪(商品名：BI－90、美国 Brook Heven 社制、日本代理店：日机装(株)中，输入溶剂的折射率(水时，n＝1.332)、粘度(水时，η＝0.890cp)、无机层状化合物的折射率(云母时，n＝1.56)等参数，根据估计粒径，在温度 25℃下，稀释成水溶剂、无机层状化合物/水时的重量比＝2%的液体，进行测定，将由动态光散射法的光子相关法求出的中心径(作为数字的数值，在上述分析仪上自动地被输出)作为粒径 L。该无机层状化合物的粒径测定，每次测定均通过使用下述的圆球微粒子的标准样品的校正测定，确认各标准样品粒径的测定数据在相对误差±10%范围内。

圆球微粒子：美国陶氏化学公司制、商品名 UNIFORM LATEX PARTICLES

粒径(用扫描型电子显微镜(SEM)决定(陶氏))

0.085μm(偏差 0.0055μm)

0.109μm(偏差 0.0027μm)

0.330μm(偏差 0.0040μm)

0.806μm(偏差 0.0057μm)

2.02μm(偏差 0.0135μm)

2.02μm(偏差 0.23μm)

纵横比计算

用市售的X线衍射装置(XD—5A)、(株)岛津制作所制),用粉末法,对单独的无机层状化合物和树脂组合物分别进行衍射测定。由单独无机层状化合物的衍射测定,求出无机层状化合物的面间隔(单位厚度)a。进而,从树脂组合物的衍射测定,确认无机层状化合物的面间隔有扩大的部分(面间隔d>a的部分)。

使用由上述动态光散射法求出的粒径L,通过Z=L/a的公式,求出纵横比Z。

实施例1

将天然蒙脱石(商品名kunipia;kunimine工业(株)制)分散到离子交换水(电导率:0.7μs/cm以下),使其浓度为2wt%;将其作为无机层状化合物分散液(A液)。该蒙脱石的粒径是560nm,由粉末X射线衍射得到的"单位厚度"a值是1.2156nm、纵横比是461。

另外,将聚乙烯醇(商品名:PVA117H、(株)kuraray制,皂化度99.6%;聚合度1700)溶解在离子交换水(电导率:0.7μs/cm以下)中,使其浓度达到2wt%,将其作为树脂溶液(B液)。

将上述得到的A液及B液,分别以固体成分比(体积比)为无机层状化合物/树脂=3/7,进行混合,将其制成涂覆液。

在厚度为12μm的氧化硅蒸镀聚对苯二甲酸乙二(醇)酯薄膜(尾池工业制、商品名:MOS)的氧化硅蒸镀面上,通过凹版涂覆法(商品名:Test—coater康井精机(株)制、微凹版涂覆法、涂覆速度3m/分、干燥温度:80℃(入口侧加热器)、100℃(出口侧加热器))涂覆上述组合的涂覆液,得到层叠薄膜。该涂覆层的干燥厚度为0.3μm。

测定上述得到的层叠薄膜在30℃、60%RH的氧透过率,评价

结果如下述图 12(表 1)所示，小于 0.1cc/m^2. day. atm，具有优良的气阻性。

实施例 2—6

除了基材、无机层状化合物及树脂的种类、无机层状化合物和树脂的体积比、氢键性基团用交联剂、及成膜后的热处理条件分别如表 1(图 12)所示之外，其他与实施例 1 相同制成层叠薄膜，测定该薄膜的氧透过率。

如表 1 所示的测定结果，通过这些实施例得到的叠层薄膜中的任何一种都具有优良的气阻性。

实施例 7

作为氢键性基团用交联剂，将碳酸锆铵(第一稀元素工业(株)制)、商品名：锆溶胶 AC7、用氧化锆换算，含有 15wt. %水溶液)，以对于聚乙烯醇的羟基 15 摩尔，锆元素为 1 摩尔的比例，加入到由实施例 1 中调制的 A 液/B 液的混合液中。其他的构成如表 1(图 12)所示的以外，与实施例 1 同样制成层叠薄膜，测定该薄膜的氧透过率。

测定结果如表 1(图 12)所示，通过本实施例得到的层叠薄 膜具有优良的气阻性。

实旋例 8

作为氢键性基团用交联剂，将碳酸锆铵(第一稀元素工业(株)制、商品名：锆溶胶 AC7、用氧化锆换算，含有 15wt. %水溶液，以对于聚乙烯醇的羟基 15 摩尔，锆元素 1 摩尔的比例，加入到由实施例 1 调制的 A 液/B 液的混合液中。其他的构成如表 1(图 12)所示以外，与实施例 1 完全相同地制成层叠薄膜后，用热风干燥机，在

140℃下，加热处理10分钟，得到层叠薄膜。

测定这样得到的薄膜的氧透过率，如表1所示，具有优良的气阻性。

实施例9

在由实施例1得到的层叠薄膜的无机层状化合物含有层(树脂组合物层)一例，以固体成分 3g/m² 的比例，一边使用聚氨酯类粘合剂(三洋化成制、商品名：Yunoflex－J3)，一边用层叠机(康井精机社制、商品名：Test－coater 在 4kg/cm² 的压力下，以 6m/分的速度、将宽度 33cm 的无拉伸聚丙烯薄膜(东洋纺制、商品名：Pyrenfilm CT、厚度 60μm)进行干式层叠．得到层叠薄膜。测定这样得到的层叠薄膜在 30℃、60%RH 下的氧透过率，评价结果如下述表1(图12)所示，小于 0.1cc/m².day.atm，具有优良的气阻性，而且热封性、透明性也很优良。

比较例1

除了不使用上述实施例1中使用的无机层状化合物分散液(A液)，除将聚乙烯醇(商品名：PVA117H、(株)kuraray 制，皂化度：99.6%、聚合度 1700)溶解在离子交换水中，得到 2wt%的树脂溶液(B液)单独作为涂覆液之外，其他与实施例1完全相同地制得层叠薄膜。

测定这样得到的层叠薄膜的氧透过率，测定结果如表1(图12)所示，该薄膜的气阻性差。

比较例2—4

测定表1(图12)所述的市售金属·氧化物蒸镀薄膜的氧透过率。

测定结果如表 1 所示，这些薄膜的气阻性差。

比较例 5

除了不使用上述实施例 1 中使用的树脂溶液(B 液)，单独使用无机层状化合物分散液(A 液)作为涂覆液以外，其他与实施例 1 完全相同地试制成层叠薄膜，可是除了从层叠薄膜上剥离了一部分无机层状化合物(天然蒙脱石)的粉末以外，在层叠薄膜表面还出现明显白斑(由于表面凹凸引起外部混浊及损伤)，得不到良好的层叠薄膜。

上述表 1(图 12)中所用的缩略号的含义如下。

MOS：氧化硅蒸镀聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(尾池工业制、商品名：MOS)

VMPET：氧化铝蒸镀聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(东洋铝制、商品名：VMPET)

AL：铝蒸镀聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(尾池工业制、商品名：テトライト)

F：天然蒙脱石(kunimine 工业制、商品名：kunipia F)

H：聚乙烯醇(kuraray 制、商品名：Poval117H、聚合度 1700、皂化度 99.6 摩尔%)

Z：碳酸锆铵水溶液(第一烯元素工业制、商品名：锆溶胶 ACT)

A：将层叠薄膜(干燥后)在 140℃下，加热处理 10 分钟

实施例 10

将合成云母 Tetrasilylic Mica(商品名：NA—TS、Topy 工业(株)制)分散在离子交换水(电导率：0.7μs/以下)中，使其浓度为 0.

65wt.%，将其作为无机层状化合物分散液(A液)。该合成云母(NA—TS)的粒径为977nm、粉末X线衍射得到的"单位厚度"a值为0.9557nm，纵横比Z为1043。

另外，将聚乙烯醇(商品名：PVA117H、(株)kuraray制、皂化度：99.6%、聚合度1700)溶解在离子交换水(0.7μs/以下)中，使其浓度达到0.325wt.%，将其作为树脂溶液(B液)。

将上述得到的A液和B液，进行混合，使分别的固形成分比(体积比)为无机层状化合物/树脂=3/7，将其作为涂覆液。

将具有上述组成的涂覆液，通过凹版涂覆(商品名：Test—coater康井精机(株)制，微凹版涂覆法、涂覆速度3m/分钟、干燥温度：80℃(入口加热器)、100℃(出口加热器)涂覆在厚度为15μm的乙烯—乙烯基醇共聚物薄膜(商品名：エバール EF—F、kuraray制)上，得到层叠薄膜。该涂覆层的干燥厚度为0.8μm。

该层叠薄膜在30℃、60%RH条件下的氧透过率为0.09cc/m².day.atm。(参照图13)(表2))。

实施例11～15

除了将基材、无机层状化合物与树脂的种类、无机层状化合物和树脂的体积比氢键性基团用交联剂，及成膜后的热处理条件分别按如表2(图13)所示的构成以外，其他与实施例10完全相同地制成层叠薄膜，测定该膜的氧透过率。

测定结果如表2所示，由这些实施例得到层叠薄膜中的任何一种均具有优良的气阻性。

实施例16

作为氢键性基团的交联剂，将碳酸锆铵(第一稀元素工业(株)

制、商品名：锆溶胶 AC7、用氧化锆换算是含量为 15wt.%的水溶液)，以对于聚乙烯醇的羟基 15 摩尔，锆元素 1 摩尔的比例，加入到用实施例 10 调制的 A 液/B 液的混合液中。其他的构成如表 2(图 13)所示的构成以外，与实施例 10 相同地制成层叠薄膜，测定该薄膜的氧透过率。

测定结果如表 2 所示，由本实施例得到的层叠薄膜，具有优良的气阻性。

实施例 17

作为氢键性基团用交联剂，将碳酸锆铵(第一稀元素工业(株)制、商品名：锆溶胶 AC7、用氧化锆换算是含量为 15wt.%的水溶液)，以对于聚乙烯醇的羟基 15 摩尔，锆元素 1 摩尔的比例，加入到由实施例 10 调制的 A 液/B 液的混合液中。

除了其他的构成如表 2(图 13)所示之外，其他与实施例 10 完全相同地制造层叠膜后，用热风干燥机，在 140℃下，进行 10 分钟加热处理，得到层叠薄膜。

测定这样得到的层叠薄膜的氧透过率，如表 2 所示，具有优良的气阻性。

实施例 18

在由实施例 10 得到的层叠薄 膜的无机层化合物含有层(树脂组合物层)侧，一面以固形成分 3g/m² 的比例使用聚氨酯类粘合剂(三洋化成制、商品名：Yunoflex—J3)，一面使用与实施例 9 相同的方法，对无拉伸聚丙烯薄膜(东洋仿制、商品名：Pyrentilm 、厚 60μm)进行干式层叠，得到层叠薄膜。

测定这样得到的层叠薄膜在 30℃、60%RH 条件下的氧透过率，

评价结果如下述图 13(表 2)所示，小于 0.1cc/m^2.day.atm，具有优良的气阻性，而且，热封性、透明性也优良。

比较例 5

除了不使用上述实施例 10 中用的无机层状化合物分散液(A 液)，只将聚乙烯醇(商品名：PVA117H、(株)kuraray 制、皂化度：99.6%、聚合度 1700)单独溶解在离子交换水中，得到 1wt%的树脂溶液(B 液)，作为涂覆液用以外，其他与实施例 10 完全相同，制成层叠薄膜。

测定这样得到的层叠薄 膜的氧透过率，测定结果如表 2(图 13)所示，该薄膜的气阻性差。

比较例 6

进行厚度为 15/μm 的市售乙烯—乙烯基醇共聚物薄膜(商品名：エバールEF—F、kuraray 制)的氧透过率试验。测定结果如表 2(图 13)所示，该薄膜的气阻性差。

比较例 7

除了不使用上述实施例 1 中使用的树脂溶液(B 液)而单独使用无机层状化合物分散液(A 液)作为涂覆液以外，其他与实施例 10 完全相同，制成层叠薄膜，但除了从层叠薄膜上剥离了无机层状化合物(合成云母)的粉末之外，层叠薄膜表面有明显损伤，得不到良好的层叠薄膜。

上述表 2(图 13)中所用的缩略号的含义如下：

EF—F：乙烯—乙烯基醇共聚物薄膜(kuraray 制、商品名：エバールEF—F、乙烯 32 摩尔%)

EF—F：乙烯—乙烯基醇共聚物薄膜(kuraray 制、商品名：エバ

—ルEF—F、乙烯 44 摩尔%）

NA：Tetrasiliylic Mica 微粉化物（Topy 工业制、商品名：NaTS）

F：天然蒙脱石（kunimine 工业制、商品名：kunipiaF）

H：聚乙烯醇（kuraray 制、商品名：poval 117H、聚合度 1700、皂化度 99.6 摩尔%）

Z：碳酸锆铵水溶液（第一稀元素工业制、商品名：锆溶胶 AC7）

A：将层叠薄膜（干燥后）在 140℃下，进行加热处理 10 分钟。

实施例 19

将天然蒙脱石（商品名：kunipia；kunimine 工业（株）制）分散在离子交换水（电导率：0.7μs/cm 以下）中，使其浓度达到 2wt.%，将其作为无机层状化合物分散液（A 液）。该蒙脱石的粒径为 560nm、由粉末 X 线衍射得到的“单位厚度”a 值为 1.2156nm、纵横比为 461。

另外，将聚乙烯醇（商品名：PVA117H、（株）kuraray 制，皂化度：99.6%、聚合度 1700）溶解在离子交换水（电导率 0.7μs/cm 以下）使其浓度达到 2wt.%，将其作为树脂溶液（B 液）。

将由上述得到的 A 液及 B 液，以固形成分比（体积比）为无机层状化合物/树脂＝3/7 的比例进行混合，将其作为涂覆液。

在将厚度为 25μm 的聚偏氯乙烯涂层双轴拉伸的聚丙烯薄膜（商品名：セネシKOP、大赛璐制、聚偏氯乙烯层：约 4μm）经过电晕处理过的面上，通过凹版涂覆（商品名：Test—coater 康井精机（株）制、微凹版涂覆法、涂覆速度 3m/分、干燥温度：80℃（入口侧加热器）、100℃（出口侧加热器）），涂覆上述组成的涂覆液，得到层叠薄膜。该涂覆层的干燥厚度为 0.5μm。

测定上述得到的层叠薄膜在 30℃、60%RH 条件下的氧透过率，

评价结果如下述表 3(图 14)所示，小于 0.1cc/m².day.atm，具有优良的气阻性。

实施例 20～24

除了将基材、无机层状化合物及树脂的种类、无机层状化合物和树脂的体积比、氢键性基团用交联剂、及成膜后的热处理条件、分别按如表 3(图 14)所示的构成之外，其他与实施例 19 完全相同，制成层叠薄膜，测定该薄膜的氧透过率。测定结果如表 3 所示，由这些实施例得到的层叠薄膜均具有优良的气阻性。

实施例 25

作为氢键性基团用交联剂，将碳酸锆铵(第一稀元素工业(株)制、商品名：锆溶胶 AC7、用氧化锆换算是含量为 15wt.%的水溶液)，以对于聚乙烯醇的羟基 15 摩尔，锆元素 1 摩尔的比例，加入到由实施例 19 调制成的 A 液/B 液的混合液中。除了其他的构成如表 3(图 14)所示的构成之外，其他与实施例 19 完全相同制成层叠薄膜，测定该薄膜的氧透过率。测定结果如表 3(图 14)所示，通过本实施例得到的层叠薄膜，具有优良的气阻性。

实施例 26

作为氢键性基团用交联剂，将碳酸锆铵(第一稀元素工业(株)制、商品名：锆溶胶 AC7、用氧化锆换算是含量为 15wt.%的水溶液)，以对于聚乙烯醇的羟基 15 摩尔，锆元素 1 摩尔的比例，加入到由实施例 19 调制成的 A 液/B 液的混合液中。

除了其他的构成如表 3(图 14)所示的构成以外，其他与实施例 19 完全相同制成层叠薄膜，然后用热风干燥机在 140℃下，加热处理 10 分钟，得到层叠薄膜。

测定这样得到的层叠薄膜的氧透过率，如表 3 所示，具有优良的气阻性。

实施例 27

在由实施例 19 得到的层叠薄膜的无机层状化合物含有层(树脂组合物层)侧，一面以固形成分 3g/m² 的比例涂覆聚氨酯类粘合剂(三洋化成制、商品名：Yunotlex—J3 厚度 60μm)，一面使用与实施例 9 相同的方法，对无拉伸聚丙烯薄膜(东洋仿制、商品名：Pyren film CT、厚度 60μm)进行层叠，得到层叠薄膜。

测定这样得到的层叠薄膜在 30℃、60%RH 条件下的氧透过率，评价结果如下述表 3(图 14)所示，小于 0.1cc/m².day.atm，具有优良的气阻性，而且热封性、透明性优良。

比较例 8

除了不使用上述实施例 19 中使用的无机层状化合物分散液(A 液)，将聚乙烯醇(商品名：PVA117H、(株)kuraray 制、皂化度：99.6%、聚合度 1700)溶解在离子交换水中得到的浓度为 2wt%的树脂溶液(B 液)，单独作为涂覆液用之外，其它与实施例 19 完全相同，制成层叠薄膜。

测定这样得到的层叠薄膜的氧透过率，测定结果如表 3(图 14)所示，该薄膜的气阻性差。

比较例 9

测定表 3(图 14)所述的市售的金属·氧化物蒸镀薄膜的氧透过率。

测定结果如表 3 所示，这些薄膜的气阻性差。

比较例 10

除了不用上述实施例19中使用的树脂溶液(B液)，将无机层状化合物分散液(A液)单独作为涂覆液使用以外，其他与实施例19完全相同，制成层叠薄膜，但除了从层叠薄膜剥离无机层状化合物(天然蒙脱石)粉末之外，层叠薄膜表面上有明显损伤，得不到良好的层叠薄膜。

上述表3(图14)中使用的编略号的含义如下：。

KOP：聚偏氯乙烯涂层双向拉伸的聚丙烯薄膜(大赛璐制、商品名：セネシKOP、聚偏氯乙烯层：约4μm)

KET：聚偏氯乙烯涂层双向拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(大赛璐制、商品名：セネシKET、聚偏氯乙烯层：约4μm)

F：天然蒙脱石(kunimine工业、商品名：kunipia F)

H：聚乙烯醇(kunimine工业、商品名：kuraray、商品名：poval 117H、聚合度1700、皂化度99.6摩尔%)

Z：碳酸锆铵水溶液(第一稀元素工业制、商品名：锆溶胶AC7)

A：将层叠薄膜(干燥后)，在140℃下加热处理10分钟。

图15～20的各图中表示了具有各种"面间隔d"值的无机层状化合物及组合物的粉末X线衍射峰。

图15是表示上述实施例中使用的聚乙烯醇PVA—117H/kunipia F组合物的X线衍射峰的表示图，图16是表示上述实施例中使用的kunipia F(蒙脱石)的X线衍射峰的表示图。

图17(面间隔d=19.62Å的组合物；图2的图形)，图18(面间隔d=32.94Å的组合物；图2～图3的图形、图19(面间隔d≧44.13Å组合物；图3的图形)及图20(面间隔d≧44.13Å的组合物的X线衍射峰，上述图3的图形)是分别表示各种"面间隔d"值的组合物

的粉末X线衍射峰的表示图。

按照上述发明可得到至少含有气阻性物质层和纵横比为50以上5000以下无机层状化合物的树脂组合物的层的层叠体、层叠薄膜或成形品。

按照本发明，基于含有具有上述特定纵横比的无机层状化合物的树脂组合物层和气阻性物质层的组合，可以得到过去没有的高水平的气阻性。

作为上述气阻性物质，使用乙烯—乙烯基醇共聚物(或聚偏氯乙烯)的本发明的方式中，如上述"为实施发明的最佳形态"及"实施例"中所述的，单独使用以乙烯—乙烯基醇共聚体作为主要成分的层时，在标准环境下，只得到1cc/m^2. day. atm左右的氧透过率(单独使用以聚偏氯乙烯为主要成分的层时，为/cc/m^2. day. atm左右)，但根据本发明可以容易得到比其低一位(或二位)的氧透过率，能得到远远超过迄今为止同种材料气阻性的高水平的气阻性。

按照本发明，可以显著抑制以往的将金属或氧化物膜层叠在树脂组合物上时容易产生的"折曲时屏障性下降"的现象。

本发明的层叠体、层叠薄膜或成形品，在气阻性上远远超过迄今为止的同种树脂材料，发挥了接近金属及陶瓷水平的屏障性。本发明的层叠体、层叠薄膜或成形品，由于这样高的屏障性，可用于在过去必须采用铝箔及玻璃等金属及无机材料的用途上，成为打破过去的气阻性树脂组合物的常规的材料。从金属的不透明性及陶瓷材料的脆性等缺点来看，由树脂组合物组成的本发明的层叠体、层叠薄膜或成形品当然比这些金属或陶瓷材料具有优良的特性。

基于上述特性，本发明的层叠体、层叠薄膜或成形品，作为包

装材料可广泛地用于食品上，如酱、咸菜、鬼芋菜、儿童食品、小鱼、鬼芋饭、烤羲肉、鱼糕、水产加工品、炸肉园、汉堡、烤羊肉(饮食用肉)、火腿肉、香肠、其他的畜肉加工品、绿茶、咖啡、红茶、干松鱼、海带、土豆奶酪、黄油豆等油点心、米制点心、饼干、山药汁海带、糕点、馒头、蛋糕、奶酪、黄油、方粘糕、汤、沙司、拉面等。

另外，本发明的层叠体、层叠薄膜或成形品，也可适宜地用在例如宠物食品、农药肥料、输液袋等其他包装用途、半导体包装、氧化性药品(或容易被氧化的药品)的包装、精密材料包装等医疗、电子、化学、机械领域为代表的各种产业材料包装等广泛的用途上。

进而，本发明的层叠体、层叠薄膜或成形品，可作为瓶子、盘子等制品，也可适当地用在蛋黄酱挤压瓶、果汁、酱油、食用油、沙司、微波炉食品盘、酸奶酪的杯子等方面。

本发明的层叠体、层叠薄膜或成品，作为上述任何一种形式使用时，均可发挥良好的气阻性。

说　明　书　附　图

图 1

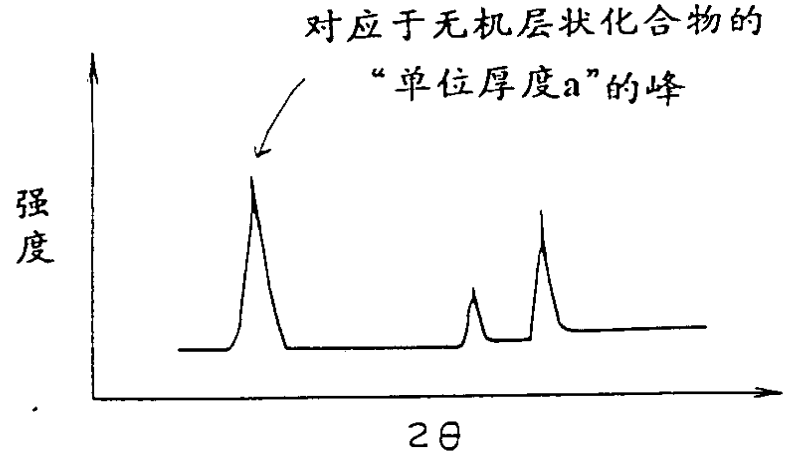
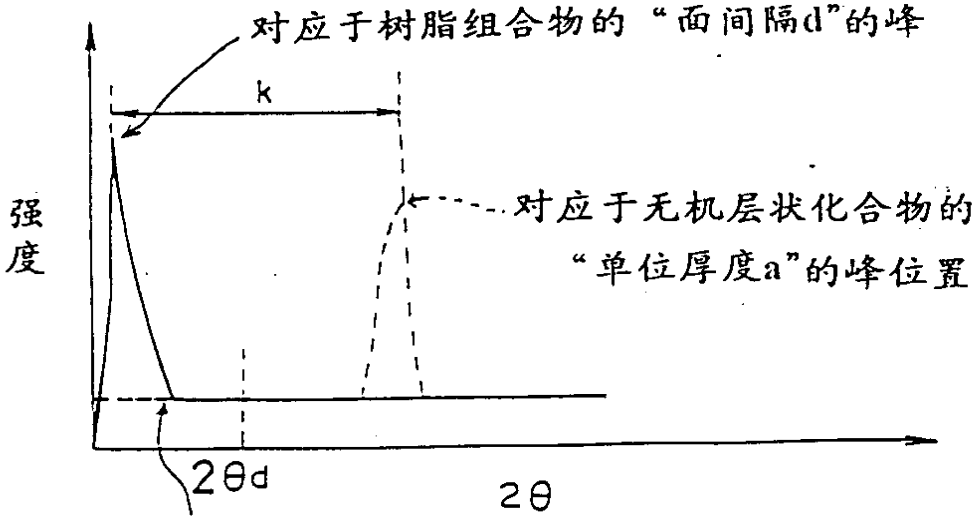


图2



K是换算成长度为1条树脂链的宽度以上

θd → 相当于“单位厚度a + 1条树脂宽度”的衍射角

图 3

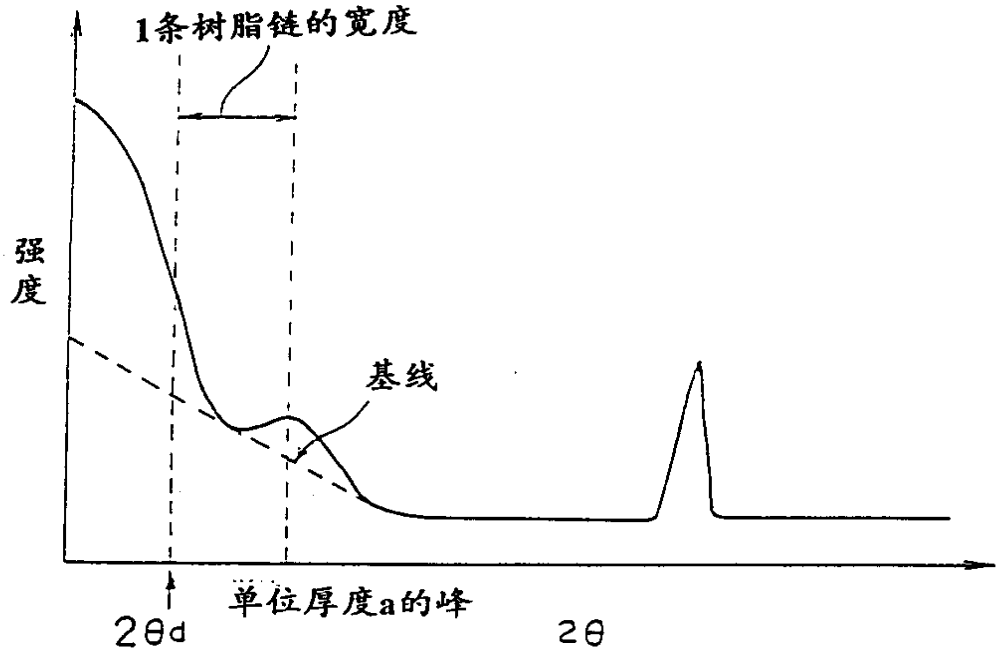


图 4

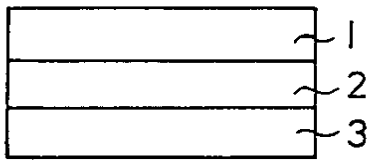


图 5

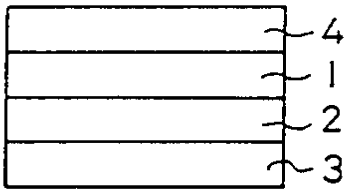


图 6

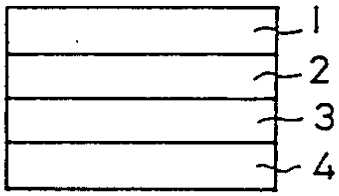


图 7

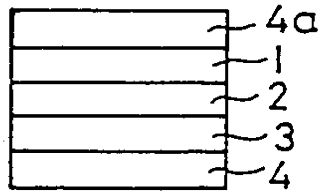


图8



图 9

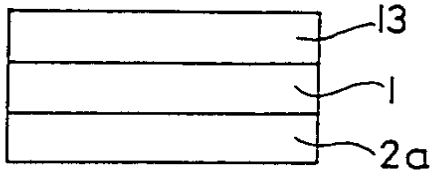


图 10

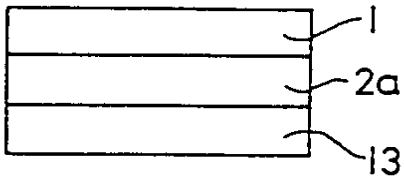


图 11

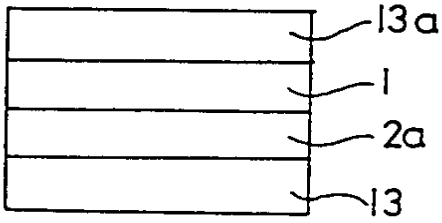


图 12

（表 1）

	基材 （厚度μm）	含有无机物层 [体积比] （厚度μm）	氧透过率 (30℃,60%RH) cc/m² · d · atm
实施例1	MOS (12)	F/H [3/7] (0.3)	小于 0.1
实施例2	VMPET (12)	F/H [3/7] (0.3)	小于 0.1
实施例3	VMPET (12)	F/H [4/6] (0.3)	小于0.1
实施例4	AL (12)	F/H [2/8] (0.3)	小于0.1
实施例5	MOS (12)	F/H [1.5/8] (0.3)	小于0.1
实施例6	MOS (12)	F/H [1/8] (0.5)	小于0.1
实施例7	MOS (12)	F/H [2/8] (0.8) Z	小于0.1
实施例8	MOS (12)	F/H [1.5/8] (0.8) ZA	小于0.1
实施例1	MOS (12)	H (0.5)	0.3
实施例2	MOS (12)	无	5.0
实施例3	VMPET (12)	无	6.2
实施例4	AL (12)	无	0.9

图 13

（表 2）

	基材 （厚度 μm）	含有无机物层 [体积比 （厚度μm）	氧透过率 (30℃,60%RH) cc/m² · d · atm
实施例10	EF—F (15)	NA/H [3/7] (0.8)	小于 0.1
实施例11	EF—F (15)	F/H [3/7] (0.8)	小于 0.1
实施例12	EF—E (15)	F/H [4/6] (0.8)	小于 0.1
实施例13	EF—E (15)	F/H [2/8] (0.8)	小于 0.1
实施例14	EF—F (15)	F/H [1.5/8] (0.9)	小于 0.1
实施例15	EF—F (15)	F/H [1/8] (1.3)	小于 0.1
实施例16	EF—F (15)	F/H [2/8] (0.8) Z	小于 0.1
实施例17	EF—F (15)	F/H [1.5/8] (0.8) ZA	小于 0.1
实施例 5	EF—F (15)	H (0.8)	0.8
实施例 6	EF—F (15)	无	1.0

图 14

(表 3)

	基材 (厚度μm)	含有无机物层 [体积比] (厚度μm)	氧透过率 (30℃,60%RH) cc/m² · d · atm
实施例19	KOP (15)	F/H [3/7] (0.5)	小于 0.1
实施例20	KOP (25)	F/H [3/7] (0.5)	小于 0.1
实施例21	KOP (25)	F/H [4/6] (0.5)	小于 0.1
实施例22	KOP (25)	F/H [2/8] (0.8)	小于 0.1
实施例23	KOP (25)	F/H [1.5/8] (0.8)	小于 0.1
实施例24	KOP (25)	F/H [1/8] (1.5)	小于 0.1
实施例25	KET (15)	F/H [2/8] (0.8) Z	小于 0.1
实施例26	KET (15)	F/H [1.5/8] (0.8) ZA	小于 0.1
实施例 8	KOP (15)	H (0.8)	3.0
实施例 9	KOP (15)	无	8.5

图 15

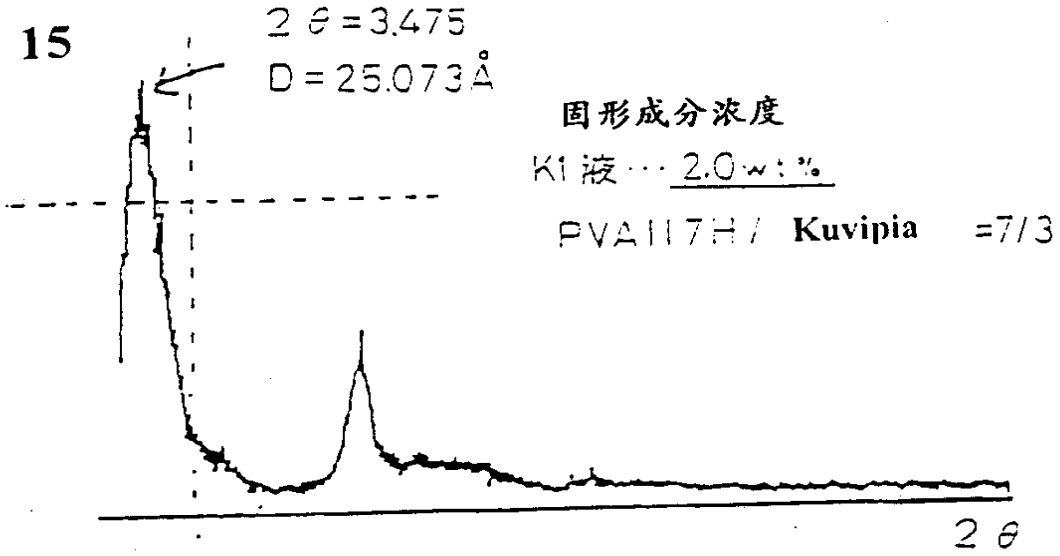

2θ=3.475
D=25.073Å
固形成分浓度
K1液…2.0wt%
PVA117H/ Kuvipia =7/3
2θ

图 16

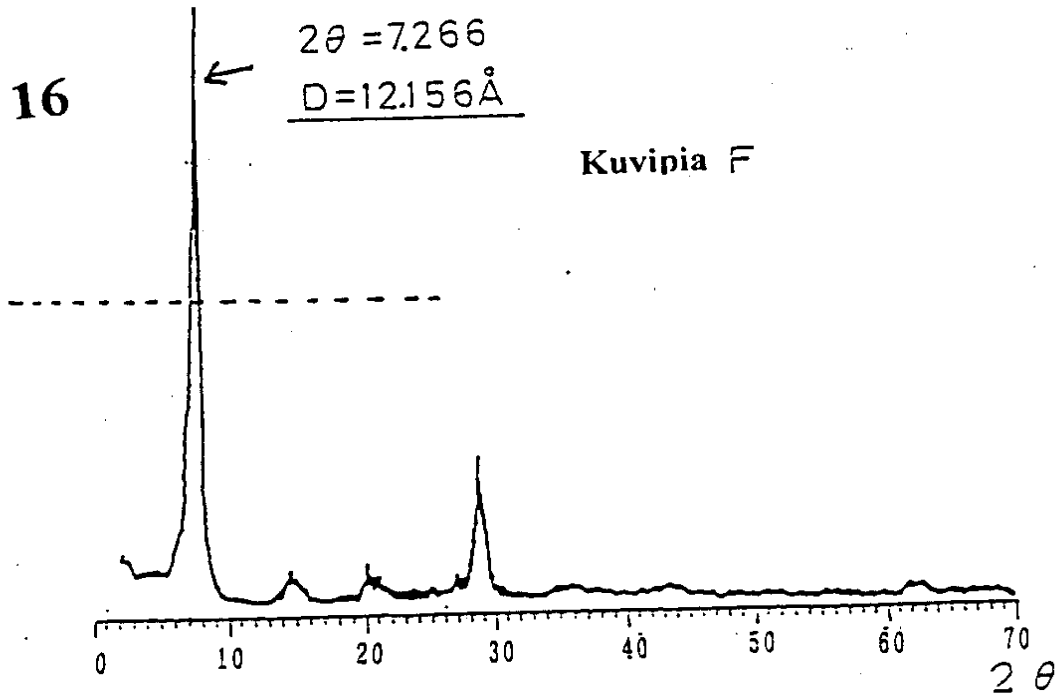

2θ=7.266
D=12.156Å
Kuvipia F
0
10
20
30
40
50
60
70
2θ

图 17

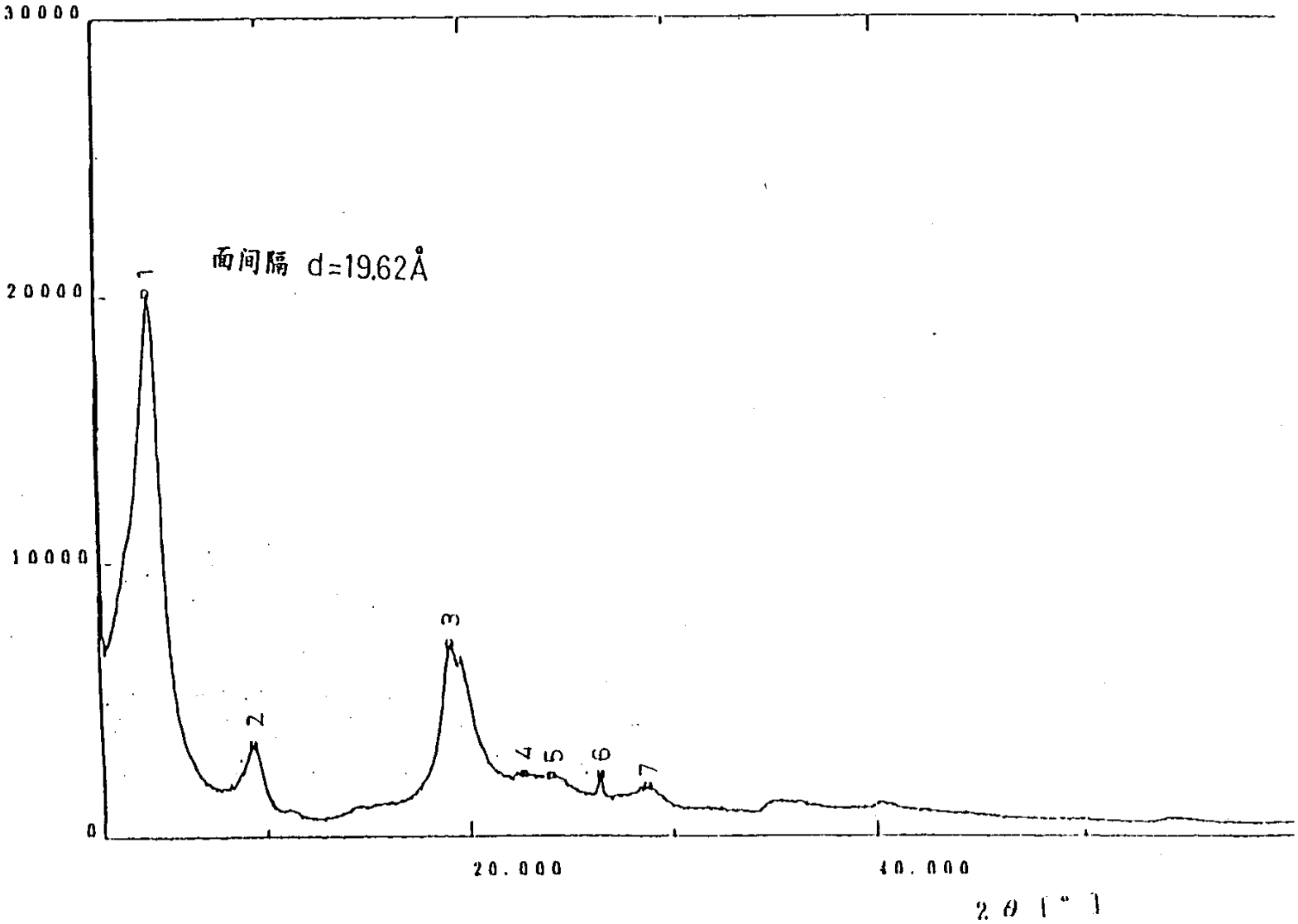


图 18

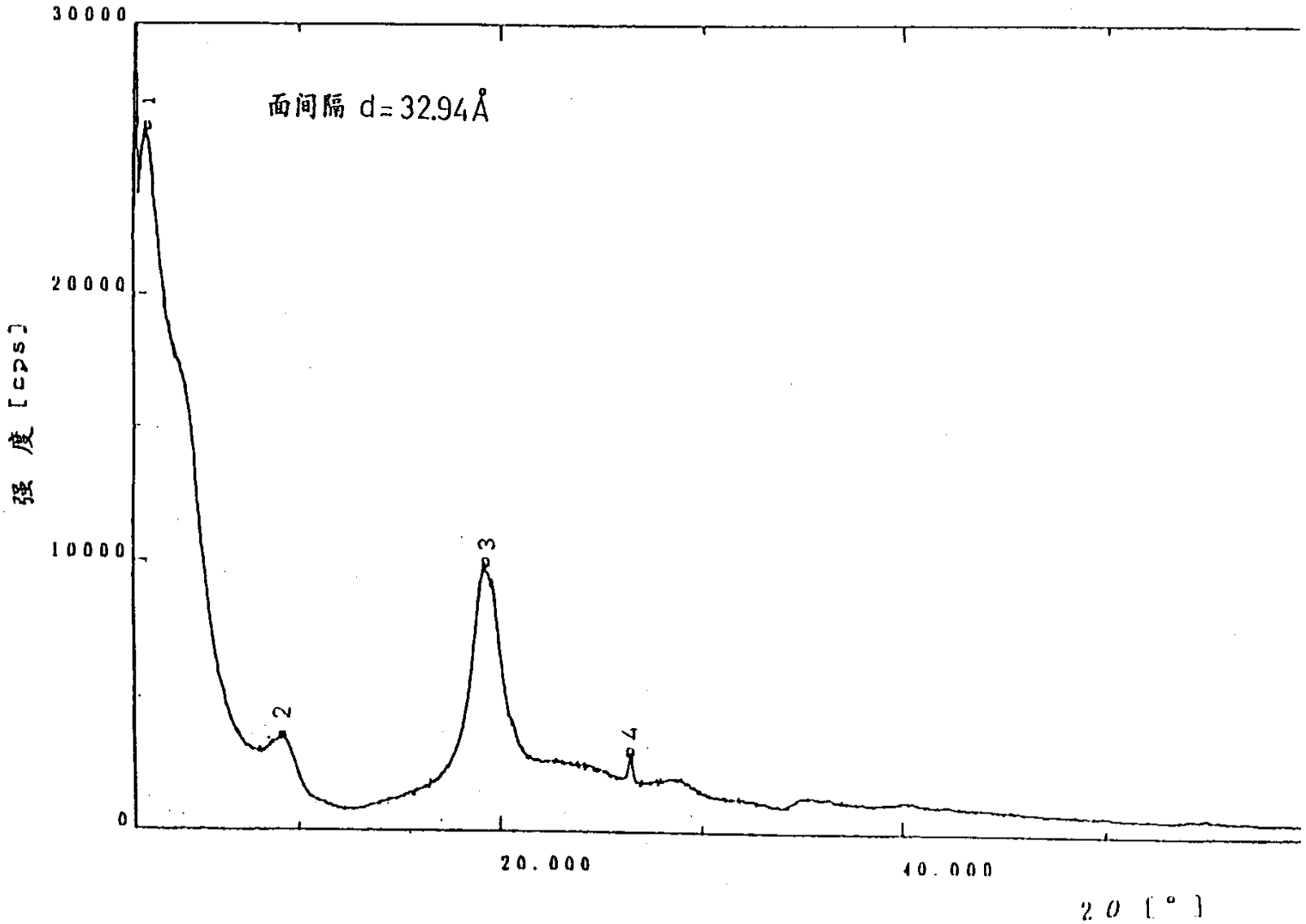


图 19

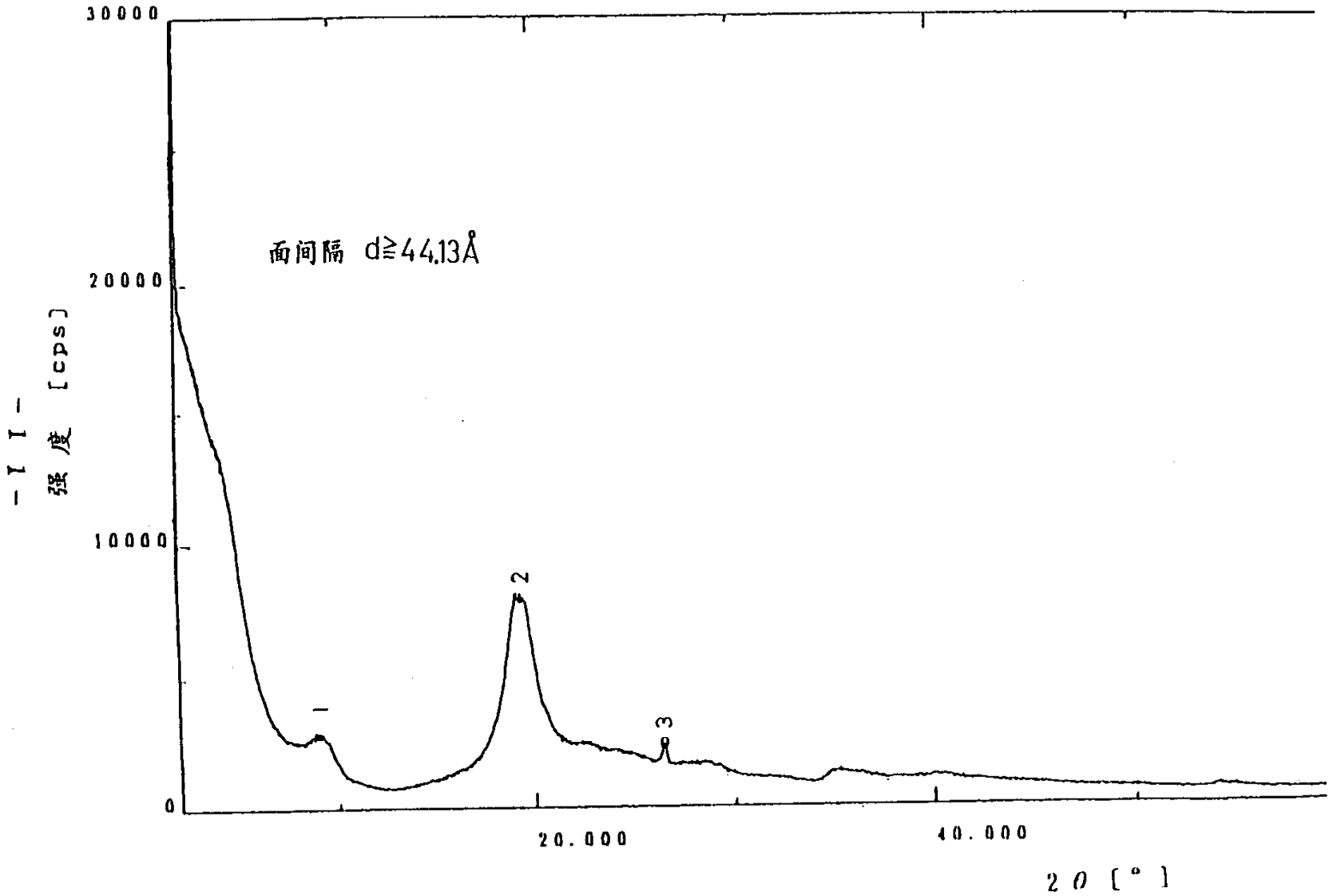


图 20

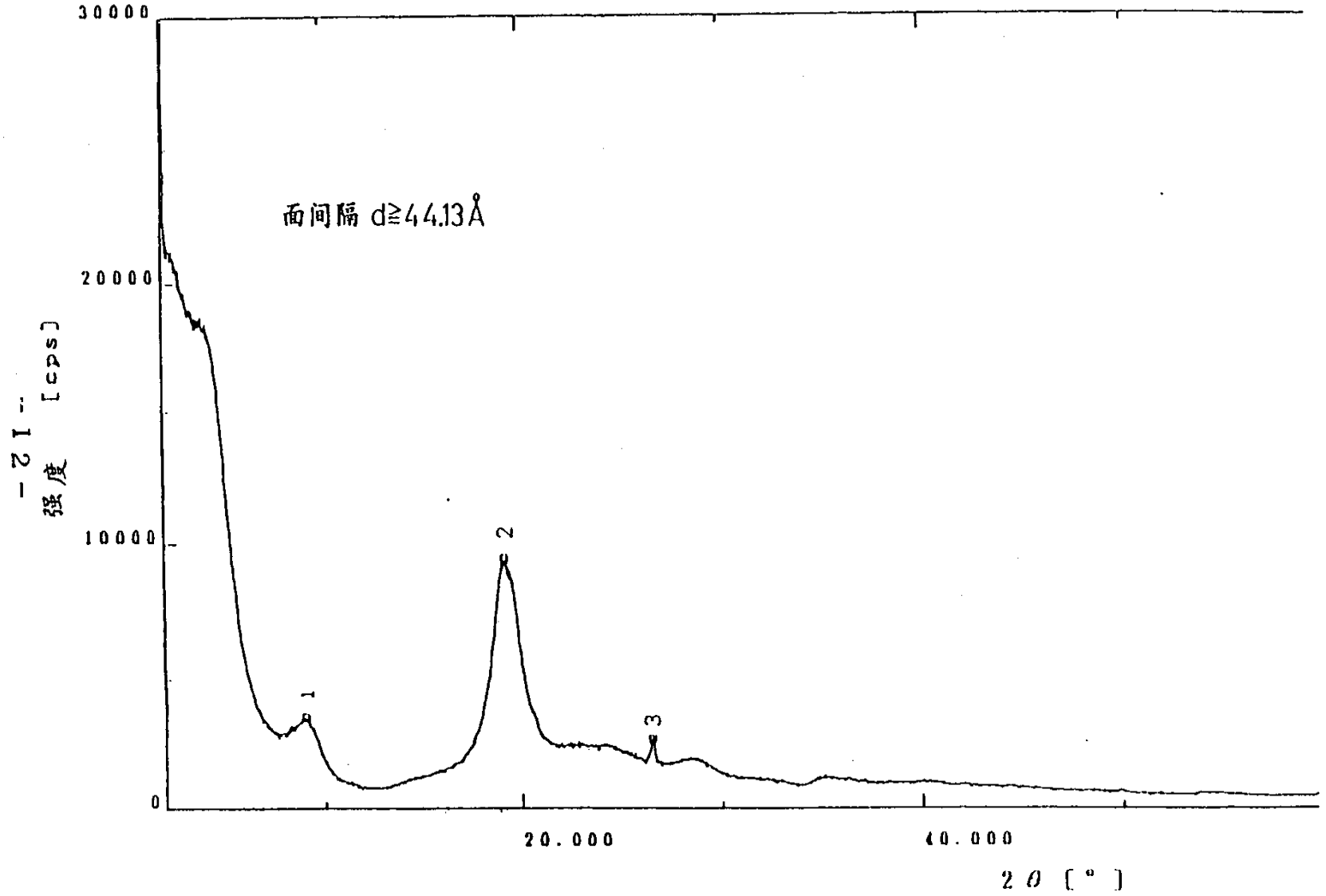


图 21

