

本 告 公

90.11.12 修正
年 月 日
補充

申請日期	88.3.2
案 號	88102598
類 別	B32B 7/10, B65D 3/02

A4
C4

487635

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	氣相沉積薄膜及含有此氣相沉積薄膜之包裝材料
	英 文	VAPOR DEPOSITION FILM AND PACKAGING MATERIAL CONTAINING THE SAME
二、發明人 創作	姓 名	1 小森 常範 2 關口 守 3 佐佐木 昇 4 島谷 健 5 小泉 文剛
	國 籍	日本
	住、居所	日本東京都台東區台東1丁目5番1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	凸版印刷股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本東京都台東區台東1丁目5番1號
	代 表 人 姓 名	藤田 弘道

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 1998/8/21 10-235611

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 ()

發明領域

本發明是有關於具有良好附著力之氣相沉積層的一種氣相沉積薄膜以及使用氣相沉積薄膜的包裝材料，並且特別是關於在食品、非食品、醫藥及其他領域所使用的包裝材料；而且是用作這類包裝材料的氣相沉積薄膜，並且特別是關於用在需要煮沸消毒、蒸餾器消毒、壓力鍋消毒、以及其他類似過程之包裝領域的包裝材料，以及關於用作這類包裝材料的氣相沉積薄膜

發明背景

近年來用來包裝食品、非食品、醫藥等的包裝材料必須能阻止氧氣、水蒸氣、以及其他氣體穿透包裝材料並且改變其內容的品質，以避免內容的改變並且維持其功能以及特性。所以產生了具有空氣阻障特性之包裝材料的需求。因此，常用的包裝材料利用金屬鋁箔等作為空氣阻障層，因為其絕大部分不受溫度與溼度的影響。

儘管使用鋁與其他金屬箔的包裝材料具有最佳的空氣阻障特性，但因為其之缺點而存在問是，其包括此種包裝材料的透明度無法以視覺辨識其內容物、在使用後丟棄時必須以非易燃物處理、以及無法使用金屬探測器進行其檢驗。

既然包裝材料的設計是來克服這些缺點，因此發展出藉由真空氣相沉積或濺鍍(sputtering)的形成方式在聚合薄膜上形成氧化矽(silicon oxide)、氧化鋁(aluminum oxide)、氧化鎂(magnesium oxide)、或另一個無機氧化氣相沉積薄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

膜，口述於美國專利號 3,442,686、日本審查專利公開第 Sho 63-28017 號等。這樣的習知氣相沉積薄膜具透明性並且具有防止氧氣、水蒸氣、以及相似氣體的空氣阻障特性，因此適合作為提供透明度以及空氣阻障特性的氣相沉積薄膜，此為金屬箔或其他材質所無法獲得的結果。

然而，雖然這類薄膜適合作為上述的包裝材料，實際上他們之中沒有一個能單獨成為包裝容器以及包裝材料的氣相沉積薄膜。這是因為包裝係藉由在氣相沉積後進行後加工過程(post-processing)所完成，這包括在氣相沉積薄膜表面上印刷文字及圖像、與其他薄膜連接、以及形成容器及其他類似包裝的不同方法。尤其包裝材料是經過煮沸消毒、蒸餾器消毒、或壓力鍋消毒的許多不同步驟消毒，在這類包裝材料的設計上必須相當小心。

當已嘗試使用這些氣相沉積薄膜與密封薄膜組合以製備袋子，其然後充填內容物並進行煮沸消毒或蒸餾器消毒時，在密封部位產生造成劣等外觀之氣相沉積層的剝落(peeling of the vapor deposition layer)；同時那些部位的空氣阻障特性亦降低，導致了內容物品質的改變。

換句話說，在此情況下的包裝材料條件包括能直接觀察內容物的透明度、阻止氣體對內容物產生不利影響的空氣阻障特性、以及在煮沸消毒、蒸餾器消毒、以及壓力鍋消毒後不降低空氣阻障特性並且不產生剝落的消毒處理抵抗力。然而目前尚未發明任何滿足所有條件的包裝材料。習知的包裝材料也具有抗水退化的問題，特別是在與水接

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(續)

觸後較差的層合強度(laminate strength)。

發明概述

本發明的第一個目的是要提供一種能直接觀察內容物以及具有與鋁箔可比擬的空氣阻障特性的氣相沉積薄膜。尤其是提供一種氣相沉積薄膜，即使在煮沸消毒或蒸餾器消毒後在基底不呈現氣相沉積薄膜的剝落或其空氣阻障特性的降低，並且在與水接觸後不損失層合強度，因此其廣泛用於食品、非食品、藥物以及類似物的包裝材料之多樣用途。

本發明的第二個目的是要提供使用此氣相沉積薄膜所產生的包裝材料，該實際包裝材料具有高空氣阻障特性以及高消毒抵抗力，甚至在煮沸消毒或蒸餾器消毒後不失其特性，並且在基底沒有氣相沉積層的剝落。

本發明的第三個目的是要提供包裝材料所產生的袋型包裝，其在消毒處理後不降低氧氣穿透性或層合力，並且實際上在其基底並未產生其氣相沉積層的剝落。

為達成上述的目的，本發明提供一種氣相沉積薄膜，包括由透明塑膠材料製成的基底、包括由化學式 $R'Si(OR)_3$ (其中 R' 是取代或非取代的烷基族(alkyl group)、乙烯基族(vinyl group)等，而 R 是烷基族等)所代表之三官能有機矽甲烷(trifunctional organosilane)或該有機矽甲烷的水解產物(hydrolysate)、丙烯多元醇(acryl polyol)、以及異氰酸鹽化合物(isocyanate compound)組成的底層(primer layer)、以及包括無機氧化物厚度在 5~300nm 的氣相沉積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

89. 6. 19	修正
年 月 日	補充

五、發明說明 (4)

層，在基底的至少一側藉由連續層合(successive lamination)所形成。

本發明更提供前述的氣相沉積薄膜，其中 R' 是三官能有機矽甲烷的烷基，包括環氧基(epoxy group)或異氰酸酯基。

較佳之作法是在前述底層之組成中添加反應催化劑。反應催化劑尤其可能是錫(tin)化合物，例如為氯化錫、氧氯化錫或錫醇鹽(tin alkoxides)等錫化合物。

另一較佳之作法是在前述組成中更進一步添加由化學式 $M(OR)_n$ (其中 M 是金屬元素、R 是烷基族如 CH_3 , C_2H_5 等、而 n 是金屬元素的氧化數)所代表的金屬醇鹽或金屬醇鹽的水解產物。在此，金屬醇鹽的金屬是選自於由矽、鋁、鈦(Ti)、鋯(Zr)以及其混合物所組成之族群的金屬。

底層的厚度較可能在 $0.01\sim 2\mu m$ 的範圍。

氣相沉積層的無機氧化物是選自於由氧化鋁、氧化矽、氧化鎂、以及其混合物所組成的族群。

在氣相沉積層上也有可能層合覆蓋層(overcoating layer)，覆蓋層有可能是藉由塗抹、加熱、以及烘乾主要由含水溶液或含水/醇混合溶液所組成的覆蓋劑。該混合溶液包括水溶聚合物以及(a)至少一種金屬醇鹽或其水解產物與(b)氯化錫的單一或兩者。在此，金屬醇鹽選自於由四乙氧矽甲烷、三異丙氧基鋁、以及其混合物組成的族群。水溶聚合物較有可能是聚乙烯醇。

本發明更藉由在氣相沉積層或覆蓋層面層合前述氣相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(續)

沉積薄膜以及熱密封層以提供包裝材料。

本發明還利用前述包裝材料提供袋狀的包裝。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉一較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下：

圖式之簡單說明：

第 1 圖是根據本發明實施例繪示氣相沉積薄膜的部分剖面視圖；

第 2 圖是根據本發明另一實施例繪示氣相沉積薄膜的部分剖面視圖；

第 3 圖是根據本發明再另一實施例繪示利用氣相沉積薄膜製備包裝材料的部分剖面視圖；以及

第 4 圖是利用繪示於第 3 圖的包裝材料所產生的包裝實施例透視圖。

圖式之標記說明：

1：基底

2：底層

3：氣相沉積層

4：覆蓋層

5、7：附著層

6：介層薄膜

8：熱密封層

9：站立型封袋(standing type pouch)

實施例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (6)

本發明將參考所附圖示在以下作詳細說明。

第 1 圖與第 2 圖是根據本發明實施例繪示氣相沉積薄膜的剖面視圖。

第 1 圖所繪示的基底 1 是由塑膠材料所製做的薄膜。在基底 1 連續的層合由三官能有機矽甲烷、丙烯多元醇、以及異氰酸鹽化合物所組成的底層 2，以及包含無機氧化物的氣相沉積層 3。第 2 圖繪示了在其上方更進一步層合覆蓋層 4。

基底 1 是塑膠材料並且較可能是具有氣相沉積層透明度的透明薄膜。基底的實施例有可能是已提及的聚合酯 (polyester) 薄膜，如聚對苯甲酸乙酯 (polyethylene terephthalate, PET) 以及聚苯二甲酸乙酯 (polyethylene naphthalate)；聚烯 (polyolefin) 薄膜如聚乙烯以及聚丙烯；聚苯乙烯 (polystyrene) 薄膜；聚酰胺 (polyamide) 薄膜；聚氯乙烯 (polyvinyl chloride) 薄膜；聚碳酸酯 (polycarbonate) 薄膜；聚丙烯腈 (polyacrylonitrile) 薄膜；以及聚酰亞胺 (polyimide) 薄膜。基底可能維持在拉伸或非拉伸狀態，並且應該具有一定的機械力 (mechanical strength) 以及次元穩定性 (dimensional stability)。當中較可能的是以雙軸方向拉伸的聚對苯甲酸乙酯薄膜。在與形成氣相沉積層相反的那一側基底也可能覆蓋由任何不同的添加劑以及穩定劑，包括抗靜電劑 (antistatic agents)、紫外線抑制劑 (ultraviolet inhibitors)、可塑性加強劑 (plasticizers)、潤滑劑 (lubricants) 等所形成的薄膜。爲了與這些薄膜產生較佳附著力，基底

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

的覆蓋面可能要接受如電暈放電處理(corona treatment)、低溫電漿處理(low-temperature plasma treatment)、離子轟炸處理(ion bombardment treatment)、化學處理、溶劑處理等的任何預先處理。

基底的厚度並不受任何特別限制，而且從包裝材料適合性的立場來看，薄膜可能與不同於薄膜本身特性的另一薄膜一起層合。從可行性的立場來看，在形成底層、無機氧化氣相沉積層、以及覆蓋層時，其實際範圍較可能在3~200 μm ，並且特別可能在6~30 μm 。

從一個生產性的立場來看，較可能是能連續形成上述每一層的長型連續薄膜。

根據本發明在由塑膠材料所製做的基底上形成底層，而此層是用來增加基底與無機氧化氣相沉積層之間的附著力，以及避免在煮沸消毒、蒸餾器消毒、或壓力鍋消毒後的氣相沉積層剝落。

在進行許多費盡心血的研究後，本發明發現三官能有機矽甲烷或其水解產物、丙烯多元醇以及異氰酸鹽化合物的組成能作為底層以達成前述的目的。

以下將對底層的組成作詳細的解釋。

根據本發明所使用的三官能有機矽甲烷是由化學式 $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ (其中 R' 是取代或非取代的烷基、乙烯基等，而 R 是烷基等)所代表。在此， R' 的替代取代物較有可能是環氧基或異氰酸鹽基。這些原形化合物可能具有已提及的乙基三甲氧基矽甲烷(ethyltrimethoxysilane)以及乙烯三甲氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (續)

基矽甲烷(vinyltrimethoxysilane)；縮水甘油基氧基丙基三甲氧基矽甲烷(glycidoxy propyltrimethoxysilane)、縮水甘油基氧基三甲氧基矽甲烷、以及環氧環己基三甲氧基矽甲烷(epoxycyclohexylethyl trimethoxysilane)，其中 R'包括環氧基；以及 γ -異氰酸鹽丙基三甲氧基矽甲烷與 γ -異氰酸鹽丙基三乙氧基矽甲烷，其中 R'包括異氰酸鹽基。這些化合物可以單獨使用或以兩個或更多的組合一起使用。

根據本發明所使用的三官能有機矽甲烷也可能是由化學式 $R'Si(OR)_3$ (其中 R'是取代或非取代的烷基、乙烯基等，而 R 是烷基等)所代表的化合物水解產物。在此，R'的替代取代物較有可能是環氧基。這應用了以上所提供相同的特定原形化合物。

用來獲得這些化合物水解產物的過程可以包括在三官能有機矽甲烷直接添加酸或鹼的習知過程。

根據本發明所使用的丙烯多元醇是藉由聚合丙烯酸衍生單體(derivative monomer)所獲得的聚合體化合物或是藉由共聚合丙烯酸衍生單體以及另一單體所獲得的共聚合體化合物。(共)聚合體化合物也具有終端羥基(terminal hydroxyl group)與隨後添加的異氰酸鹽化合物之異氰酸鹽基發生反應。在這些化合物當中，較可能使用丙烯多元醇，其是藉由聚合如乙基(甲基)丙烯酸鹽、羥乙基(甲基)丙烯酸鹽、羥丙基(甲基)丙烯酸鹽、以及羥丁基(甲基)丙烯酸鹽的丙烯酸衍生單體或藉由透過添加如苯乙烯之另一單體的共聚合所獲得。從與異氰酸鹽的反應性來看，羥值較可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

能在 5 到 200(KOHmg/g)之間。

丙烯多元醇與三官能有機矽甲烷的混合率較可能在 1/1 到 100/1 的範圍，而以重量率來講，更可能在 2/1 到 50/1 的範圍。

當前述一般化學式的 R'包括異氰酸鹽基，在丙烯多元醇與三官能有機矽甲烷結合時就不需要催化劑。然而，爲了提昇反應，除了在三官能有機矽甲烷與異氰酸鹽族的結合外，較可能在丙烯多元醇與三官能有機矽甲烷的結合添加反應催化劑。從反應性以及聚合穩定性來看，添加的催化劑較可能是如氯化錫(SnCl_2 , SnCl_4)、氫氧化錫(SnOHCl , $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$)、錫醇鹽、或類似物的錫化合物。這些催化劑可能在混合時直接添加或藉由溶於甲醇溶劑的方式添加。由於當數量太多或太少時無法達成催化效果，因此較可能在與三官能有機矽甲烷克分子比在 1/10 到 1/10000 的範圍並且在 1/100 到 1/2000 的範圍時添加。

爲藉由尿烷鍵結(urethane bond)增加基底與無機氧化氣相沉積層之間的附著力，添加用於本發明的異氰酸鹽化合物。該鍵結是由與丙烯多元醇的反應所產生並且主要當作交鍵或硬化劑。能用來達成這個目的的異氰酸鹽化合物包括如芳香族單體(aromatic monomer)的單體、如甲苯二異氰酸鹽(tolylene diisocyanate, TDI)、二苯甲烷二異氰酸鹽(diphenylmethane diisocyanate, MDI)、二甲苯二異氰酸鹽(xylene diisocyanate, XDI)、六亞甲基二異氰酸鹽(hexamethylene diisocyanate, HMDI)、以及異佛爾酮二異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

氰酸鹽 (isophorone diisocyanate, IPDI) 的脂肪族單體 (aliphatic monomer)、還有其聚合物以及衍生物。他們都能單獨或一併使用。

丙烯多元醇與異氰酸鹽化合物的混合比並不受特別限制，但假如缺乏異氰酸鹽化合物，可能無法達到符合要求的硬化過程，而假如太多則可能在實行上產生阻塞的問題。因此，丙烯多元醇與異氰酸鹽化合物的混合比較可能是當異氰酸鹽化合物的異氰酸鹽族數目不超過丙烯多元醇羥族數目的 50 倍。異氰酸鹽族與羥族具有相等比例。混合方法可能是眾所皆知的任何一種並且不受特別限制。

為在配製組合溶液時增進溶液穩定性，可能添加金屬醇鹽或其水解產物。金屬醇鹽是由化學式 $M(OR)_n$ 所代表的化合物，其中 M 是如錫、鋁、鈦、或鋇的金屬而 R 是如甲基或乙基的烷基。所特別提及的是四乙氧基矽甲烷 $[Si(OC_2H_5)_4]$ 以及三丙氧基鋁 $[Al(OC_3H_7)_3]$ 。因為在含水溶劑內的相關穩定性，這些當中較可能的是四乙氧基矽甲烷、三丙氧基鋁以及其混合物。用來獲得金屬醇鹽水解產物的方法可能包括與前述三官能有機矽甲烷發生水解作用、或分別添加金屬醇鹽的水解產物。

從溶液穩定性的立場來看，三官能有機矽甲烷與金屬醇鹽的混合比較可能在 10:1 到 1:10 的克分子比範圍。這些更可能在相等的克分子比結合。

在這個組成的覆蓋薄膜上沒有特別的限制，例如可以在基底上塗佈由以下任何方法所配製的溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

1) 將丙烯多元醇以及異氰酸鹽化合物與之前三官能有機矽甲烷水解產物混合配製成溶液(其中可能使用前述反應的催化劑);

2) 將丙烯多元醇以及異氰酸鹽化合物與經過和金屬醇鹽水解反應的三官能有機矽甲烷混合配製成溶液(其中可能使用前述反應的催化劑);

3) 首先在溶劑內混合三官能有機矽甲烷以及丙烯多元醇(其中也可能添加前述的反應催化劑以及金屬醇鹽), 對混合物進行水解作用, 然後對其產物添加異氰酸鹽化合物而配製成溶液;

4) 對三官能有機矽甲烷以及丙烯多元醇的單純混合物添加異氰酸鹽化合物(其中也可能添加前述反應催化劑以及金屬醇鹽)而配製成溶液。

根據其需要也可能包括不同的添加物, 例如叔胺(tertiary amines)、異吡唑衍生物(imidazole derivative)、羧酸金屬鹽化合物、季胺鹽(quaternary ammonium salt)、以及季磷鹽(phosphonium salts)的硬化加速劑; 含酚抗氧化物(phenol-based antioxidants)、含硫抗氧化物、以及含亞磷酸鹽(phosphite-based)抗氧化物的抗氧化物; 水平劑、流動調整劑、催化劑、交鍵反應加速劑、填補劑、以及類似物。

只要能溶解或稀釋形成底層的每一個成分, 在溶液內用來形成底層的溶劑或稀釋溶劑將不受特別限制。例如, 當使用三官能有機矽甲烷時, 乙基乙酸鹽或丁基乙酸鹽的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

酯將比較適合，而當使用三官能有機矽甲烷水解產物時，酯與甲醇、乙醇、或異丙醇酒精的混合溶劑將比較合適。除了這些溶劑，也能單獨或以任何預期的組合方式使用甲基乙基酮的酮、甲苯的芳香族羥、以及二甲苯。既然三官能有機矽甲烷的水解作用有時使用氯化氫酸以及類似物的含水溶液，使用混合乙基乙酸鹽的偶極溶劑(polar solvent)與異丙醇或類似共溶劑的混合溶劑將會是重要的。

只要形成均勻的覆蓋層，底層的厚度將不受特別限制。然而，乾薄膜厚度(固體部位)大致在 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ 的範圍內。假如厚度少於 $0.01\mu\text{m}$ ，將很難獲得均勻的覆蓋層並且將降低附著力。假如厚度超過 $2\mu\text{m}$ ，將無法保持覆蓋層的柔韌性，而也必須擔心因外因素所照成的覆蓋層龜裂(crack)。一個特別合適的底層厚度範圍是在 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

用來形成底層的方法可能是如平板印刷(offset printing)、凹版印刷(gravure printing)、絲膜印刷(silk screen printing)等的習知印刷過程，或如滾筒塗佈(roll coating)、刀邊塗佈(knife edge coating)、凹板塗佈等的習知應用過程。烘乾條件可能是常使用的條件。

無機氧化氣相沉積層是包括氧化鋁、氧化矽、氧化錫、氧化鎂、或其混合物的無機氧化物氣相沉積層。該層必須是具透明性並且具有阻礙氧氣、水蒸氣等的空氣阻障特性。在這些當中特別合適的是氧化鋁以及氧化矽。然而，本發明的氣相沉積層並不受限於上述的無機氧化物，並且能使用任何符合上述要求的其他材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (續)

氣相沉積層的最佳厚度將仰賴所使用無基氧化物的種類以及結構，但大致上將選自於 5~300nm 的範圍。假如薄膜的厚度少於 5nm，將無法獲得均勻的薄膜，而不足夠的薄膜厚度可能無法充足的產生空氣阻障材料的官能。假如薄膜的厚度超過 300nm，將無法保持薄膜的柔韌性，而必須擔心因形成薄膜後彎曲或拉伸之外因素所產生的薄膜龜裂。一個特別合適的氣相沉積層厚度範圍是 10~150nm。

目前，在底層上形成無基氧化氣相沉積層的許多不同方法中，可能使用一般的真空氣相沉積。另外也可以使用如濺鍍、離子電鍍 (ion plating)、以及電漿氣相植入法 (plasma vapor phase growth methods)(CVD) 的其他薄膜形成方法。然而，從生產性的立場來看，真空氣相沉積是目前較優良的方法。在真空氣相沉積所使用的加熱裝置較有可能是電子束加熱系統、阻力加熱系統、或電磁感應加熱系統。為產生氣相沉積層與基底之間的較佳附著力以及氣相沉積層的較高密度，可以使用電漿輔助法或離子束輔助法完成氣相沉積。為產生氣相沉積薄膜的較高透明性，在進行氣相沉積反應時可以吹入氧氣或類似氣體。

在無機氧化氣相沉積層上自由選擇的形成覆蓋層，以根據所需求的品質提供較高空氣阻障特性。

覆蓋層的形成使用主要由含水溶液或含水/酒精混合溶液所組成的塗佈劑。該混合溶液包括水溶聚合物以及 (a) 至少一金屬醇鹽或其水解產物與 (b) 氯化錫的單一或兩者。此塗佈劑可能是藉由在含水(水以及水/酒精混合)溶劑溶解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

水溶聚合物與氯化錫所配製的溶液，或是藉由直接與金屬醇鹽混合或在其水解作用或其他處理後所變更的溶液。在無機氧化氣相沉積層上塗佈溶液後，加熱並烘乾以形成層。在塗佈劑的不同成分將在以下作更進一步的詳細說明。

根據本發明使用於覆蓋劑的水溶聚合物可能具有已提及的聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)、澱粉、甲基纖維素(methyl cellulose)、羧甲基纖維素、藻酸鈉(sodium alginate)等。當使用於本發明的覆蓋劑時，聚乙烯醇(在以下簡稱為 PVA)尤其具有最佳的空氣阻障特性。PVA 一般是藉由聚乙烯乙酸鹽的皂化作用(saponification)所獲得。PVA 不受特別限制並且包括其中保留 10%、20%或更多乙酸酯基的部分皂化 PVA，或其中只保留幾個乙酸酯基百分比的所有 PVA。

用於塗佈劑的氯化錫可能是二氯化錫(stannous chloride, SnCl_2)、四氯化錫(stannic chloride, SnCl_4)、或其混合物。這些氯化錫化合物可能是非水解產物或水解產物。

金屬醇鹽是由化學式 $\text{M}(\text{OR})_n$ 所代表的化合物，其中 M 是如錫、鈦、鋁、或銨的金屬而 R 是如甲基或乙基的烷基。特別是具有已提及的四乙氧基矽甲烷[$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]以及三丙氧基鋁[$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$]。在水解作用後因為在含水溶劑的其相對穩定性，所以較有可能使用四乙氧基矽甲烷以及三丙氧基鋁。

五、發明說明 (15)

假如有必要，可以添加一定程度的習知添加物，其將不破壞覆蓋劑的空氣阻障特性，如異氰胺酸鹽化合物或矽甲烷連接劑或擴散劑、穩定劑、濃度調整劑、染色劑、或類似物。

可能添加在塗佈劑的異氰胺酸鹽化合物實施例包括在其分子具有兩個或更多異氰胺酸鹽基的那些。例如，已提及的甲苯二異氰酸鹽、三苯甲烷三異氰酸鹽、四苯甲烷二異氰酸鹽、以及其他這類的單體，還有其聚合物以及衍生物。

塗抹覆蓋劑的方法可能使用一般用在浸泡法、滾筒塗佈法、膜印刷法、噴灑法、以及類似方法的習知裝置。覆蓋層的厚度將因覆蓋劑種類以及實行條件而有所不同；烘乾後厚度可能是 $0.01\mu\text{m}$ 或更厚，但假如厚度超過 $50\mu\text{m}$ ，薄膜將產生龜裂，因此厚度範圍較有可能在 $0.01\sim 50\mu\text{m}$ 。

在無機氧化氣相沉積層或覆蓋層上也可能層合其他層。其範例包括印刷層、介層薄膜、熱密封層等。

將實際應用的印刷層形成包裝袋或類似物。其是由染料所組成的一層，該染料是藉由對含尿烷，含丙烯、含硝基纖維素、含橡皮、含氯化乙烯等的慣用染料接合樹脂(ink binder resin)添加任何不同色素、攪雜色素(extender pigments)、可塑性加強劑、乾燥劑、穩定劑、以及類似物所配製。印刷形成文字、圖案、以及類似物。形成過程可能包括如平板印刷、凹版印刷、或絲膜印刷的習知印刷過程，或如滾筒塗佈、刀邊塗佈、或凹板塗佈的習知應用過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ((()))

程。印刷層的乾薄膜厚度(固體部位)可能在 $0.1\sim 2.0\mu\text{m}$ 。

在氣相沉積層或覆蓋層與熱密封層之間形成介層膜以便在煮沸或蒸餾消毒中增加破裂力(rupture strength)，而從機械力與熱穩定性的立場來看，其必須是選自於雙軸拉伸尼龍膜、雙軸拉伸聚對苯甲酸乙酯、以及雙軸拉伸聚丙烯膜的種類。其厚度將由材料以及所需品質來決定，但大致上是在 $10\sim 30\text{nm}$ 的範圍。層合方法可能是包括使用兩部分保存型含尿烷樹脂(two-part curing type urethane-based resin)的附著劑連接之習知乾性層合。

在形成袋狀包裝時提供成爲附著層的熱密封層。可能用作熱密封層的樹脂包括聚乙烯、聚丙烯、乙烯-乙基乙酸鹽共聚合物、乙烯-甲基丙烯酸鹽共聚合物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚合物、以及其金屬交鍵形式。其厚度是根據用途所決定，但一般是在 $15\sim 200\mu\text{m}$ 的範圍。層合的方法將是包括使用兩部分保存含尿烷樹脂之附著劑連接的習知乾性層合，但可以使用其他習知的方法進行層合。

根據本發明使用氣相沉積層的包裝材料能在食品、非食品、以及醫藥領域用作包裝材料。當其作爲經煮沸消毒、蒸餾器消毒、或壓力鍋消毒的包裝材料時，將產生具有最佳透明性以及空氣阻障特性的包裝材料而同時也避免剝落等問題。

使用本發明包裝材料的任何包裝形式都是有可能的，例如，三邊封袋、四邊封袋、站立型封袋、枕型封袋、以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (17)

及類似物。包裝也可能具有密封開放式容器開口的遮蓋形式。習知的方法可能作為成形方法。

第 3 圖是根據本發明實施例所繪示包裝材料之層結構的剖面視圖。在此圖中，參考編號 1 代表基底、2 代表底層、3 代表氣相沉積層、4 代表覆蓋層、5 代表附著層、6 代表介層薄膜、7 代表另一附著層、以及 8 代表熱密封層。以這種方式建造的包裝材料熱密封層連接在一起並進行熱密封，以形成如第 4 圖所繪示的站立型封袋。

[實施例]

使用本發明氣相沉積層的包裝材料將參考實體實施例在以下作詳盡說明，本發明只要維持其要義將不受限於這些實施例。

(底層溶液的配製)

A) 在稀釋的溶劑(乙基乙酸)混合 2-(環氧環己六基)乙基三甲基矽甲烷(在此簡稱 EETMS)以及比 EETMS 多 5.0 倍(重量比)的丙烯多元醇。接著，更在混合物添加與 EETMS 呈 1/135mol 的氯化錫(SnCl_2)/甲醇溶液(配製為 0.003mol/g)催化劑並攪拌混合物。然後添加甲苯二異氰酸鹽(在此簡稱為 TDI)，其具有相當於丙烯多元醇之羥基的異氰酸鹽。將混合溶液稀釋成 2%重量為添加成分的所有濃度以產生溶液 A。

B)在稀釋的溶劑(異丙醇/乙基乙酸鹽)以 1:1 的分子比混合 EETMS 以及四乙氧基矽甲烷($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$):在此簡稱為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

TEOS)。對此混合物添加比重量多 2.5 倍的丙烯多元醇以及與混合物呈 1/400mol 的氯化錫(SnCl_2)/甲醇溶液(配製為 0.003mol/g)催化劑並攪拌混合物。接著添加 0.1N 氯化氫酸並與其攪拌以產生水解作用。然後添加甲苯二異氰酸鹽(在此簡稱為 TDI)，其具有相當於丙烯多元醇之羥基的異氰酸鹽。將混合溶液稀釋成 2%重量為添加成分的所有濃度以產生溶液 B。

C)在稀釋的溶劑(異丙醇/乙基乙酸鹽)以 1:1 的分子比混合 EETMS 以及 TEOS。對此混合物添加比重量多 2.5 倍的丙烯多元醇。然後添加 TDI，其具有相當於丙烯多元醇之羥基的異氰酸鹽。將混合溶液稀釋成 2%重量為添加成分的所有濃度以產生溶液 C。

D)在稀釋的溶劑(乙基乙酸鹽)對丙烯多元醇添加為異氰酸鹽化合物的 TDI，其具有相當於丙烯多元醇之羥基的異氰酸鹽。將混合溶液稀釋成 2%重量為添加成分的所有濃度以產生溶液 D。

E)在稀釋的溶劑(乙基乙酸鹽)混合 5 部分重量比的丙烯多元醇以及 1 部分重量比的 γ -異氰酸丙基三甲氧基矽甲烷並攪拌混合物。接著，對丙烯多元醇添加為異氰酸鹽化合物的 TDI，其具有相當於丙烯多元醇之羥基的異氰酸鹽。將混合溶液稀釋成 2%重量為添加成分的所有濃度以產生溶液 E。

F)在稀釋的溶劑(乙基乙酸鹽)混合 5 部分重量比的丙烯多元醇以及 1 部分重量比的 γ -異氰酸丙基三甲氧基矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (續)

甲烷並攪拌混合物。接著，對丙烯多元醇添加為異氰酸鹽化合物的 XDI，其具有相當於丙烯多元醇之羥基的異氰酸鹽。將混合溶液稀釋成 2%重量為添加成分的所有濃度以產生溶液 F。

G) 在稀釋的溶劑(乙基乙酸鹽)混合 5 部分重量比的丙烯多元醇以及 1 部分重量比的 γ -異氰酸丙基三甲氧基矽甲烷並攪拌混合物。接著，添加為異氰酸鹽化合物的 7:3 XDI 與 IPDI 混合物，其化合物具有相當於丙烯多元醇之羥基的異氰酸鹽。將混合溶液稀釋成 2%重量為添加成分的所有濃度以產生溶液 G。

(實施例 1)

在厚度 $12\mu\text{m}$ 的雙軸拉伸聚對苯甲酸乙酯(PET)薄膜為基底 1 的一側塗佈溶液 A，並藉由凹板塗佈烘乾厚度 $0.2\mu\text{m}$ 的乾燥薄膜以形成底層 2。接著，使用電子束加熱型真空氣相沉積器以產生鋁的蒸發，並且引進氧氣以便在底層 2 上形成厚度 20nm 的氧化鋁氣相沉積層 3。在其上方藉由凹板塗佈更進一步塗佈覆蓋劑，其組成將在以下作詳細說明。在塗佈後，以 120°C 烘乾一分鐘而產生厚度 $0.3\mu\text{m}$ 的覆蓋層 4，因此獲得氣相沉積薄膜。

覆蓋劑的組成：在混合比(重量比(wt%)/重量比)為 60/40 的以下溶液(1)以及溶液(2)的混合。

溶液(1)：藉由對 10.4g 的四乙氧基矽甲烷添加 89.6g 的氯化氫酸(0.1N)並攪拌 30 分鐘，以產生具有 3 重量比固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

89. 6. 10	修正
年 月 日	補充

五、發明說明 (20)

體部分(如 SiO₂)的水解溶液。

溶液(2)：包含 3 重量比聚乙烯醇的水/異丙醇溶液(水/異丙醇重量比=90:10)。

接著以乾層合法將厚度 15μm 之雙軸拉伸尼龍 (biaxially stretched nylon)層合在覆蓋層 4 上，以作為介層薄膜 6，然後再以乾層合法層合厚度 70μm 之聚丙稀薄膜，以製造包裝材料，此二步驟皆使用以胺基甲酸酯(urethane)為主成分之兩段固化(two-part curing)黏著劑(adhesive)。

(實施例 2)

與相同於實施例 1 的方式獲得包裝材料，除了在實施例 1 氣相沉積層 3 包括由電阻加熱的真空氣相沉積所獲得厚度約 40nm 的氧化矽。

(實施例 3)

與實施例 1 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 1 不同的是把溶液 B 當作底層 2。

(實施例 4)

與實施例 1 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 1 不同的是把溶液 C 當作底層 2。

(實施例 5)

與實施例 1 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 1 不同的是把溶液 E 當作底層 2。

(實施例 6)

與實施例 1 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 1 不同的是把溶液 F 當作底層 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

(實施例 7)

與實施例 1 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 1 不同的是把溶液 G 當作底層 2。

(比較例 1)

與實施例 1 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 1 不同的是不形成底層 2。

(比較例 2)

與實施例 1 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 1 不同的是把溶液 D 當作底層 2。

(測試 1)

根據實施例 1-7 以及比較例 1-2，以上述方式所製造的包裝材料是用來製造具有四邊密封部位的封袋並將每一封袋裝入 150g 的水為其內容物。接著在 121°C 進行 30 分鐘的蒸餾器消毒。該評估是根據在蒸餾器消毒之前與之後的氧氣穿透性(使用氧氣穿透測量器(Modern Control Co.的 OXTRAN-10/50A)在 30°C、70%RH 的環境測量，單位為 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)、層合力(藉由在 300mm/min 的剝落率所測量，單位為 $\text{gr}/15\text{mm}$)、以及蒸餾器消毒後在基底與氣相沉積層之間由視覺辨識的剝落狀態。剝落狀態是藉由在蒸餾器消毒後，以 180 度彎曲密封袋之密封部位所觀察到的氣相沉積層剝落所決定。結果將列於表 1。在表 1 用來表示蒸餾器消毒後出現剝落之評估結果的符號如下：

◎：無剝落

×：剝落

五、發明說明 (一)

在表 1 用來表示整個評估結果的符號如下：

◎：良好

×：無法使用

表 1

	氧氣穿透		層合力		蒸餾器 消毒後 的外觀	整個評 估
	蒸餾器 消毒前	蒸餾器 消毒後	蒸餾器 消毒前	蒸餾器 消毒後		
實施例 1	0.34	0.52	580	580	◎	◎
實施例 2	0.41	0.43	570	510	◎	◎
實施例 3	0.38	0.47	450	420	◎	◎
實施例 4	0.51	0.48	500	450	◎	◎
實施例 5	0.69	0.80	590	330	◎	◎
實施例 6	0.63	0.77	540	340	◎	◎
實施例 7	0.72	0.81	630	350	◎	◎
比較例 1	0.34	1.08	460	100	×	×
比較例 2	0.42	0.74	540	300	×	×

表 1 根據實施例 1-7 顯示了本發明的氣相沉積薄膜，而所形成的包裝材料具有能直接視覺辨識其內容物的充足透明度。本發明的實施例具有高度的空氣阻障特性來阻礙影響內容物的氣體以及高層合力。甚至在蒸餾器消毒後不降低空氣阻障特性並且保持高層合力。這明顯的顯示了優良的蒸餾氣消毒抵抗力並且不產生氣相沉積層的剝落。

相比之下，比較例 1 與 2 的包裝材料也具有能直接觀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

年 月 日 修正 補充

五、發明說明 (23)

看內容物的足夠透明度，而在蒸餾氣消毒之前具有阻礙影響內容物之氣體的高度空氣阻障特性以及高層合力。然而，在蒸餾器消毒後發現了包裝的空氣阻障特性降低、層合力降低、剝落產生、以及不良的蒸餾器消毒抵抗力。

(實施例 8)

在當作基底 1 而厚度 $12\mu\text{m}$ 的雙軸拉伸聚對苯甲酸乙酯(PET)薄膜之一側藉由凹板塗佈來塗佈溶液 E，並烘乾為厚度 $0.2\mu\text{m}$ 的乾燥薄膜以形成底層 2。接著，使用電子束加熱型真空氣相沉積器以產生金屬鋁的蒸發，並且引進氧氣以便在底層 2 上形成厚度 20nm 的氧化鋁氣相沉積層 3。

接著以乾層合之方式，將厚度 $30\mu\text{m}$ 之聚丙烯薄膜層合在氣相沉積層 3 之上，以作為一熱密封層，此乾層合步驟中係使用以胺基甲酸酯為主成分之兩段固化黏著劑。

(比較例 3)

與實施例 8 相同的方式獲得包裝材料，與實施例 8 不同的是不形成底層 2。

(測試 2)

根據實施例 8 以及比較例 3，以上述方式所製造的包裝材料是用來測量氣相沉積層與熱密封層之間的層合力(在 $300\text{mm}/\text{min}$ 的剝落率測量，單位為 $\text{gr}/15\text{mm}$)。在將少量的自來水流過氣相沉積層與熱密封層之間的剝落表面時，也以相同方式測量層合力。結果列於表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

表 2

	層合力	
	沒有水流	有水流
實施例 8	640	540
比較例 3	660	50

從上述的解釋清楚可見，根據本發明的氣相沉積薄膜以及所形成的包裝材料具有一結構，其中甚至經過煮沸消毒或蒸餾器消毒後，在透明塑膠基底上形成具有最佳次元穩定性以及附著力的底層，隨後層合由具有最佳空氣阻障特性的無機氧化物所產生的氣相沉積層。因此其具有能直接觀看內容的透明度以及與鋁箔可比擬的高空氣阻障特性。除此之外，甚至在煮沸消毒或蒸餾器消毒後，不會有氣相沉積層的剝落或空氣阻障特性的損失。因此，在包裝的領域裡具有廣泛的使用性，並成為常用食品、非食品、醫藥、以及類似物的包裝材料。

雖然本發明已以一較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作各種之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 氣相沉積薄膜及含有此氣相沉積)
薄膜之包裝材料

一種氣相沉積薄膜包括由塑膠材料所產生的基底、由特定三官能有機矽甲烷或三官能有機矽甲烷的水解產物、丙烯多元醇、以及異氰酸酯化合物所組成的底層、以及厚度 5~300nm 的無機氧化氣相沉積層，其係在該基底的至少一側藉由連續層合所形成。除此之外，也提供使用該薄膜的包裝材料以及包裝。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： VAPOR DEPOSITION FILM)
AND PACKAGING MATERIAL
CONTAINING THE SAME

A vapor deposition film comprises a substrate made of a plastic material, a primer layer made from a composition comprising a specific trifunctional organosilane or a hydrolysate of the organosilane, an acryl polyol and an isocyanate compound, and an inorganic oxide vapor deposition layer to a thickness of 5~300nm, formed by successive lamination on at least one side of the substrate. Also, packaging materials and packages which employ the film are provided.

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種氣相沉積薄膜，包括一基底、一底層與一氣相沉積層，其係在該基底的至少一側藉由連續層合法所形成，其中該基底之成分為一塑膠材料，該底層之一組成為化學通式 $R'Si(OR)_3$ (R' 是取代或非取代的烷基、乙烯基等，而 R 是烷基等) 之一三官能有機矽甲烷、一丙烯多元醇與一異氰酸鹽化合物，且該氣相沉積層為厚度 5 至 300nm 之一無機氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項的氣相沉積薄膜，其中在該三官能有機矽甲烷結構的 R' 是一烷基，其包括一環氧基族。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項的氣相沉積薄膜，其中在該組成添加一反應催化劑。

4. 如申請專利範圍第 3 項的氣相沉積薄膜，其中該反應催化劑是一錫化合物。

5. 如申請專利範圍第 4 項的氣相沉積薄膜，其中該錫化合物是選自於由氯化錫、氯氧化錫、以及錫醇鹽之組成之組群中。

6. 如申請專利範圍第 1 項的氣相沉積薄膜，其中在該三官能有機矽甲烷結構的 R' 是一烷基，其包括一異氰酸酯基。

7. 如申請專利範圍第 1 項、第 2 項或第 6 項的氣相沉積薄膜，其中在該組成更進一步添加一金屬醇鹽是，其由化學式 $M(OR)_n$ (其中 M 是金屬元素、 R 是烷基如 CH_3 , C_2H_5 等、而 n 是金屬元素的氧化數) 所表示或該金屬醇鹽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

的水解產物。

8. 如申請專利範圍第 7 項的氣相沉積薄膜，其中該金屬醇鹽的金屬是選自於由矽、鋁、鈦、鋅以及其混合物等組成之組群中。

9. 一種氣相沉積薄膜，包括一基底、一底層與一氣相沉積層，其係在該基底的至少一側藉由連續層合法所形成，其中該基底之成分為一塑膠材料，該底層之一組成為化學通式 $R'Si(OR)_3$ (R' 是取代或非取代的烷基、乙烯基等，而 R 是烷基等) 之一三官能有機矽甲烷的一水解產物、一丙烯多元醇與一異氰酸鹽化合物，且該氣相沉積層為厚度 5 至 300nm 之一無機氧化物。

10. 如申請專利範圍第 9 項的氣相沉積薄膜，其中在該三官能有機矽甲烷結構的 R' 是一烷基，其包括一環氧基。

11. 如申請專利範圍第 9 項或第 10 項的氣相沉積薄膜，其中在該組成中添加一反應催化劑。

12. 如申請專利範圍第 11 項的氣相沉積薄膜，其中該反應催化劑是一錫化合物。

13. 如申請專利範圍第 12 項的氣相沉積薄膜，其中該錫化合物是選自於由氯化錫、氮氧化錫、以及錫醇鹽組成之組群中。

14. 如申請專利範圍第 9 項或第 10 項的氣相沉積薄膜，其中在該組成更進一步添加一金屬醇鹽是由化學式 $M(OR)_n$ (其中 M 是金屬元素、 R 是烷基如 CH_3 , C_2H_5 等、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

而 n 是金屬元素的氧化數)所表示或該金屬醇鹽的水解產物。

15.如申請專利範圍第 9 項的氣相沉積薄膜，其中該金屬醇鹽的金屬是選自於由矽、鋁、鈦、鋅以及其等混合物組成之組群中。

16.如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 6 項、第 9 項或第 10 項的氣相沉積薄膜，其中該底層的厚度範圍在 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ 。

17.如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 6 項、第 9 項或第 10 項的氣相沉積薄膜，其中該無機氧化物是選自於由氧化鋁、氧化矽、氧化鎂、以及其等混合物組成的組群中。

18.如申請專利範圍第 1 項、第 2 項、第 6 項、第 9 項或第 10 項的氣相沉積薄膜，其中在該氣相沉積薄膜額外層合一覆蓋層，該覆蓋層是藉由塗抹、加熱、以及烘乾主要由一含水溶液或一含水/酒精混合溶液所組成的一覆蓋劑所獲得，該溶液包含水可溶聚合物以及(a)至少一金屬醇鹽或其水解產物與(b)氯化錫的單一或兩者。

19.如申請專利範圍第 18 項的氣相沉積薄膜，其中該金屬醇鹽是選自於由四乙氧基矽甲烷、三異丙氧基鋁以及其等之混合物組成的組群中。

20.如申請專利範圍第 18 項的氣相沉積薄膜，其中該水可溶聚合物係聚乙烯醇。

21.一種根據申請專利範圍第 1 項、第 6 項、第 9 項

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

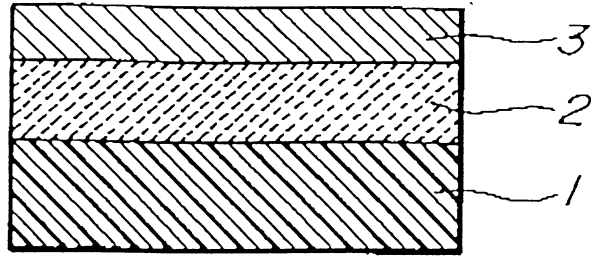
六、申請專利範圍

或第 10 項所述之氣相沉積薄膜所構成之包裝材料，該包裝材料包括申請專利範圍第 1 項、第 6 項、第 9 項以及第 10 項中任何一項之氣相沉積薄膜與一熱密封層，該熱密封層係層合在該氣相沉積薄膜之側邊。

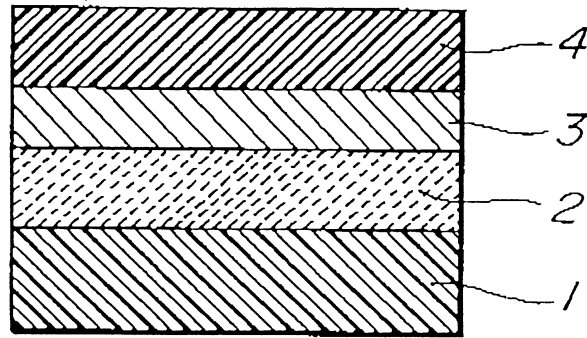
22. 一種根據申請專利範圍第 18 項所述之氣相沉積薄膜所構成之包裝材料，其包括申請專利範圍第 18 項所述之氣相沉積薄膜與一熱密封層，該熱密封層係層合在該氣相沉積薄膜之側邊。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

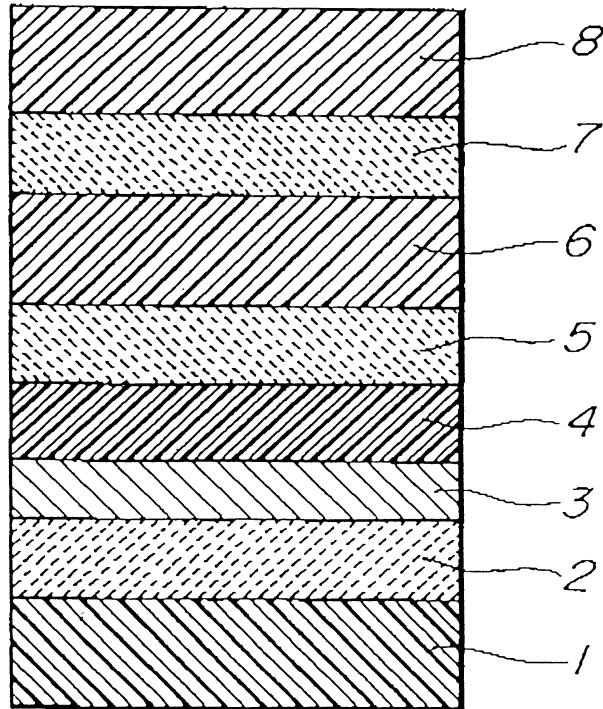
訂
線



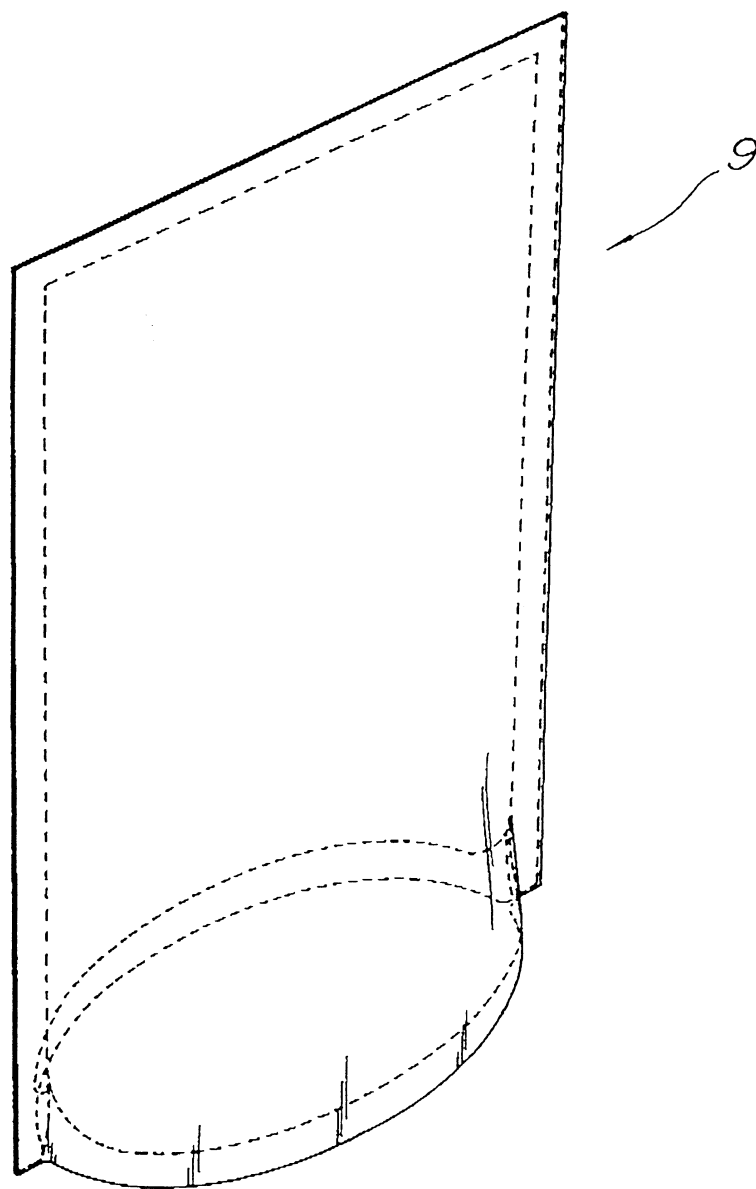
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖