

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02818254.5

[51] Int. Cl.

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C09D 129/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100360309C

[22] 申请日 2002.9.13 [21] 申请号 02818254.5
[30] 优先权

[32] 2001.9.18 [33] JP [31] 283182/2001

[32] 2001.9.18 [33] JP [31] 283647/2001

[32] 2001.10.1 [33] JP [31] 305127/2001

[32] 2001.10.19 [33] JP [31] 321922/2001

[32] 2002.3.26 [33] JP [31] 86502/2002

[32] 2002.8.8 [33] JP [31] 231585/2002

[32] 2002.8.19 [33] JP [31] 238056/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2002/009453 2002.9.13

[87] 国际公布 WO2003/024714 日 2003.3.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.3.18

[73] 专利权人 株式会社德山

地址 日本山口县周南市

共同专利权人 三得为株式会社

[72] 发明人 乾洋治 望月直人 正田勋

石本龙二 梅川秀喜 本田博纪

木村庆裕

[56] 参考文献

EP0805177A2 1997.11.5

JP56004563A 1981.1.17

JP2000043219A 2000.2.15

EP0899308A1 1999.3.3

JP06192454A 1994.7.12

JP11165369A 1999.6.22

审查员 刘慧璐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇红 庞立志

权利要求书 3 页 说明书 38 页 附图 1 页

[54] 发明名称

阻气性薄膜、阻气性涂覆剂及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种阻气性薄膜，它是含有由热塑性树脂薄膜构成的基材层和由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的气体阻透层的积层体，其特征在于，上述气体阻透层在采用光散射法测得的散射体的旋转半径(R_g)在 $2.4\mu m$ 以下，且在该气体阻透层中存在的层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。该薄膜即使在超过 90% RH 的高湿度下也显示出优异的阻气性。



1. 一种阻气性薄膜，它是通过由热塑性树脂薄膜构成的基材层和由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的气体阻透层积层而成的积层体，其特征在于，上述气体阻透层的采用光散射法测定的散射体的旋转半径 (R_g) 在 $2.4\ \mu\text{m}$ 以下，且在该气体阻透层中存在的层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

2. 权利要求 1 中所述的阻气性薄膜，其中，采用小角 X 射线散射法测得的气体阻透层中与薄膜面垂直方向的微区间距离 d_{ND} 为 $6.8\ \text{nm}$ 以下。

3. 权利要求 1 或 2 中所述的阻气性薄膜，其中，在气体阻透层中，相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份，含有层状硅酸盐 10~150 重量份、源自烷氧基硅烷的硅在换算为 SiO_2 时为 90~500 重量份。

4. 权利要求 1 或 2 中所述的阻气性薄膜，其中，气体阻透层中还含有聚环氧乙烷。

5. 权利要求 4 中所述的阻气性薄膜，其中，在气体阻透层中，相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份，含有层状硅酸盐 10~150 重量份、聚环氧乙烷 0.1~5 重量份、源自烷氧基硅烷的硅在换算为 SiO_2 时为 90~500 重量份。

6. 权利要求 1 或 2 所述的阻气性薄膜，其中，气体阻透层通过锚固涂层而与基材层积层在一起。

7. 权利要求 1 或 2 所述的阻气性薄膜，其中，在气体阻透层的基材层积层面的相反面上，设置有与构成该基材层的热塑性树脂相比低熔点的热塑性树脂构成的密封层。

8. 一种阻气性涂覆剂，其特征在于，它是含有烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂的阻气性涂覆剂，其特征在于，它是由在分散于 pH 值被调整至 1~5 的聚乙烯醇系树脂水性溶液中的层状硅酸盐的存在下使烷氧基硅烷的一部分或全部水解得到的水性溶液构成的。

9. 权利要求 8 中所述的阻气性涂覆剂，其中，相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份，含有层状硅酸盐 10~150 重量份、源自烷氧基硅烷的硅在换算成 SiO_2 时为 90~500 重量份。

10. 权利要求 8 中所述的阻气性涂覆剂, 其中, 它由通过在烷氧基硅烷水解之前或之后进一步添加聚环氧乙烷而获得的水性溶液构成。

11. 权利要求 10 中所述的阻气性涂覆剂, 其中, 相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份, 含有层状硅酸盐 10~150 重量份、聚环氧乙烷 0.1~5 重量份、源自烷氧基硅烷的硅在换算成 SiO_2 时为 90~500 重量份。

12. 权利要求 8~11 任一项中所述的阻气性涂覆剂, 其中, 利用离子交换来进行 pH 值调整。

13. 一种阻气性薄膜的制造方法, 它是权利要求 1 或 2 中所述的阻气性薄膜的制造方法, 其特征在于, 将权利要求 12 中所述的阻气性涂覆剂涂布到由热塑性树脂薄膜构成的基材层上并使其干燥, 从而形成气体阻透层。

14. 权利要求 13 中所述的阻气性薄膜的制造方法, 其中, 在形成气体阻透层后, 在温度 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $30\% \text{RH} \sim 100\% \text{RH}$ 的气氛下进行老化处理。

15. 一种阻气性涂覆剂的制造方法, 它是权利要求 8 中所述的阻气性涂覆剂的制造方法, 其特征在于, 在分散于 pH 值被调整至 1~5 的聚乙烯醇系树脂水性溶液中的层状硅酸盐的存在下, 使烷氧基硅烷的一部分或全部水解。

16. 权利要求 15 中所述的阻气性涂覆剂的制造方法, 其中, 在得到的阻气性涂覆剂中, 相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份, 含有层状硅酸盐 10~150 重量份、源自烷氧基硅烷的硅在换算成 SiO_2 时为 90~500 重量份。

17. 权利要求 15 中所述的阻气性涂覆剂的制造方法, 其特征在于, 在烷氧基硅烷水解之前或之后进一步添加聚环氧乙烷。

18. 权利要求 17 中所述的阻气性涂覆剂的制造方法, 其中, 在得到的阻气性涂覆剂中, 相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份, 含有层状硅酸盐 10~150 重量份、聚环氧乙烷 0.1~5 重量份、源自烷氧基硅烷的硅在换算成 SiO_2 时为 90~500 重量份。

19. 权利要求 15~18 任一项中所述的阻气性涂覆剂的制造方法, 其中, 在采用离子交换法将分散有层状硅酸盐的聚乙烯醇系树脂水性

溶液的 pH 值调整至 1~5 后, 将该水性溶液与烷氧基硅烷混合, 使烷氧基硅烷的一部分或全部水解。

阻气性薄膜、阻气性涂覆剂 及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种阻气性优异的阻气性薄膜。详细地说，涉及一种即使在高湿度下也能保持极高阻气性的阻气性薄膜。

背景技术

聚丙烯薄膜和聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、尼龙薄膜等热塑性树脂薄膜，由于其优异的透明性、机械强度、加工适应性、制袋性等二次加工性等，被广泛用作包装用薄膜。

为了向上述薄膜赋予氧气阻透性等阻气性功能，要在该热塑性树脂薄膜的薄膜表面上积叠一种由偏氯乙烯系树脂、聚乙烯醇系树脂等具有阻气性的树脂构成的层。

然而，偏氯乙烯系树脂尽管阻气性优异，但由于是含氯树脂，因而在焚烧性或废弃性方面存在难以处理的缺点。另外，聚乙烯醇系树脂尽管在干燥状态下的氧气阻透性优异，但在高湿度下的氧气阻透性存在因吸湿而严重降低的问题。

为此，有人研究了对上述热塑性树脂薄膜实施交联处理或改性处理、或者与其他化合物复合等麻烦的方法。例如，特开昭 56-4563 号公报中公开了一种在热塑性树脂薄膜上设置由二氧化硅/聚乙烯醇系复合聚合物构成的被覆层的阻气性薄膜。此外，特开平 6-192454 号公报中公开了一种阻气性薄膜，其中，在热塑性树脂薄膜上设置有一种由金属醇盐或金属醇盐水解产物与聚乙烯醇等具有羟基的水溶性树脂的复合物构成的被覆层。

然而，上述特开昭 56-4563 号公报和特开平 6-192454 号公报中记载的阻气性薄膜虽然对于高湿度下的氧气阻透性因吸湿而严重降低的问题带来了若干改善，但目前的现状是，在超过 90% RH 这样的高湿度下，其气体阻透效果不足。

此外，在上述复合物构成的气体阻透层中，作为进一步改善阻气性能的薄膜，特开 2000-43219 号公报中还公开了这样一种阻气性薄膜，其中，在热塑性树脂薄膜上设置有由聚乙烯醇等具有羟基的水溶

性树脂、无机层状化合物和金属醇盐的水解产物构成的复合物所形成的被覆层，但这种阻气性薄膜在高湿度下的阻气性、进而在设置密封层后的在热水中蒸煮后的阻气性，也还有改善的余地。

因此，本发明的目的在于，提供一种即使在超过 90% RH 的高湿度下也显示出极为优异的阻气性、且蒸煮后的阻气性也优异的阻气性薄膜。

发明内容

本发明者等为达到上述目的而反复进行了深入的研究。结果发现，在特定条件下分散于聚乙烯醇系树脂的水性溶液中的层状硅酸盐的存在下，通过在基材层上涂布一种由烷氧基硅烷水解而得到的水性溶液构成的阻气性涂覆剂来形成并得到的气体阻透层与以往的相同成分的气体阻透层不同，被确认在该层状硅酸盐的层间存在有基于烷氧基硅烷和/或其水解产物的硅，另外，作为上述气体阻透层内的散射光程度大的结构体（散射体），可以认为是由于烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐、聚乙烯醇系树脂等凝聚体微分散化的缘故，其结果，可以通过将上述气体阻透层内的采用光散射的散射体的分散状态调整至特定范围内来极为显著地提高氧气阻透性，至此完成本发明。

即，本发明提供一种阻气性薄膜，它是含有由热塑性树脂薄膜构成的基材层和由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的气体阻透层的层压体，其特征在于，利用上述气体阻透层的光散射测得的散射体的旋转半径（ R_g ）在 $2.4\ \mu\text{m}$ 以下，且在该气体阻透层中存在的层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

另外，本发明通过在上述阻气性薄膜的气体阻透层的基材层层压面的相反面上层压一层由低熔点热塑性树脂构成的密封层，由此提供一种即使在热水中蒸煮后也具有以往所没有的、极为优异的阻气性的薄膜。

应予说明，本发明中，利用气体阻透层的光散射测得的散射体的旋转半径（ R_g ）是表示气体阻透层不均匀结构（光学不均匀性）的指标，是利用 V_v 散射强度的 Guinier 图求出的值。详细地说，如果将散射光的粒子（散射体）的旋转半径作为 R_g ，则散射强度 $I(q)$ 可在小角度区域内（散射向量 q 在 0 的附近）由下式求出。

$$I(q) = I_{(q=0)} \exp(-R_g^2 q^2 / 3)$$

上述公式对于所有形状的散射体都成立，可以由小角度侧的 Guinier 图（以 $\ln I(q)$ 对 q^2 作图）的斜率求出散射体的旋转半径（ R_g ）（A. Guinier and G. Fournet, "Small-Angle Scattering of X-rays", J. Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1955), pp. 102）。

本发明的阻气性薄膜的 Vv 散射强度远远大于来自作为基材层的热塑性薄膜或根据需要设置的锚固涂层、密封层等的 Vv 散射强度。

另外，虽然观测到基材层的 Vv 散射具有很强的方位角依赖性（基材的各向异性），但未观测到层压了本发明的气体阻透层的阻气性薄膜的 Vv 散射各向同性的方位角依赖性。由以上看出，本发明的阻气性薄膜的 Vv 散射，可以忽视基材层的散射，而看作仅仅来自气体阻透层的散射。

进而，气体阻透层中不存在光学各向异性，Vv 散射可以作为仅仅来自气体阻透层的光学密度差的散射进行处理。因此，可以由包含基材层的阻气性薄膜的光散射测定来评价气体阻透层的不均匀性。

上述 R_g 是表示气体阻透层中的固体不均匀性的指标， R_g 越小，表示气体阻透层中固体微分散越均匀的结构。

发明的实施方案

本发明的阻气性薄膜包含 2 种形态。第一种形态是把由热塑性树脂薄膜构成的基材层与由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的气体阻透层积叠在一起而形成的积层体，第二种形态是在第一种形态的气体阻透层的基材层积层面的相反面上设置密封层而形成的积层体。

本发明的阻气性薄膜，只要具有上述的层结构，就没有特别的限定，也可以在最外层或层与层之间设置其他的层。具体地，作为在层与层之间设置的层，可以举出后述的锚固涂层、粘结层等，另外，作为最外层或层与层之间设置的层，可以举出印刷层。

本发明中，表示上述气体阻透层中的固体分散程度的、采用光散射法测得的 R_g 为 2.4 μm 以下、优选为 2.3 μm 以下，这一点是重要

的。

即，当 R_g 超过 $2.4\ \mu\text{m}$ 时，以层状硅酸盐为主的散射体的分散状态不充分，难以得到具有高的氧气阻透性的阻气性薄膜。应予说明，这种散射体的分散状态，不是仅仅通过将层状硅酸盐微分散就能达到的值，也与作为其他散射体被测定的聚乙烯醇系树脂、烷氧基硅烷的水解产物等的分散状态有关系。

本发明的阻气性薄膜中，能够决定通过光散射法测得的 R_g 的散射体的结构尚不清楚，但可认为是层状硅酸盐取向杂乱的区域， R_g 与该区域大小有关系。如果用 TEM（透射式电子显微镜）或下述的 FE-TEM（电场放射型透射式电子显微镜）观察气体阻透层的微细结构，就可以观察到层状硅酸盐在气体阻透层内部与薄膜面平行地进行取向的结构，可以确认以微米级【order】的周期存在层状硅酸盐取向杂乱（うねつた）的区域，该区域成为光学不均匀的结构，从而将光散射。另外，推测该区域的大小与采用光散射法测得的 R_g 有关。即， R_g 大的场合，层状硅酸盐取向杂乱的区域大，其取向的杂乱程度大，破坏了作为由层状硅酸盐实现阻气性的必要条件之一的迷路效果【迷路効果】和气体阻透层的均质性。相反， R_g 小的场合，层状硅酸盐取向杂乱的区域小，且其取向的杂乱程度也小，因此迷路效果大，气体阻透层为均质的且阻气性优良。特别地，本发明的阻气性薄膜，由于 R_g 为 $2.4\ \mu\text{m}$ 以下的极小值，因此，可以认为能够发挥出优异的阻气性。

另外，本发明的阻气性薄膜，在上述由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的气体阻透层中，在上述层状硅酸盐的至少一部分的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。本发明的阻气性薄膜由于具有这样的结构，使其与上述散射体的分散状态相结合，从而发挥出优异的阻气性。

即，尽管不清楚正确的理由，但通过使上述气体阻透层中，在上述层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物，可以得到层状硅酸盐的层间距离增大、同时层状硅酸盐富相的比例减小或是聚乙烯醇系树脂富相的比例减小等效果，其结果，可以认为气体阻透层形成了由 $2.4\ \mu\text{m}$ 以下的旋转半径（ R_g ）表示的特定的结构，从而能够发挥出以往所没有的、极高的阻气性。

上述气体阻透层中，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或

其水解产物，这一点可以通过使用超薄切片刀切下超薄切片，并用具有 STEM（扫描透射电子显微镜）功能的 FE-TEM（电场放射型透射电子显微镜）观察气体阻透层的截面来确认该层间的存在，同时，也可以通过用上述 FE-TEM 上装备的 EDS（能量分散型 X 光分析装置）进行元素分析，由气体阻透层中的起因于层状硅酸盐的元素的分散浓度和表示硅的分散浓度的图案（元素制图【mapping】）来确认。

附图中，

图 1 示出实施例 1 中得到的阻气性薄膜的关于气体阻透层结构的 FE-TEM 分析结果，

图 2 示出关于本发明实施例 1 中得到的阻气性薄膜的气体阻透层的层状硅酸盐结构的 EDS 分析结果。

由图 1 可以观察到层状硅酸盐呈一种以 1~2 nm 的厚度微分散、并大致平行于薄膜面地排列的结构，可以确认其层间的存在。该场合下，判明其层间为约 10~20 nm。本发明中，气体阻透层中存在的层状硅酸盐的这种层间根据其种类而不同，一般优选为 5~100 nm。

另外，图 2 (a) 为 STEM 的暗视野图像，观察到元素密度高的部分更明亮（与图 1 的 FE-TEM 图像明暗相反）。图 2 (b) 和 2 (c) 分别示出铝和硅的在图 2 (a) 中用白线围起来的区域的元素制图【mapping】的结果。图 2 (b) 被观察到的明亮部分，示出属于层状硅酸盐的蒙脱石所固有的含有元素铝的分布，与层状硅酸盐的分布一致。图 2 (c) 示出硅的分布，很明显，在层状硅酸盐的层间（未观测到铝的区域）可以强烈地观测到硅，由此可以确认在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

本发明中，气体阻透层中存在的水解产物的比例很难由上述分析来确定，但从本发明的阻气性薄膜的制造条件可以推测，大部分的烷氧基硅烷变成了水解产物。

本发明的阻气性薄膜由于具有上述的结构，其在温度 23℃、基材层侧的湿度 90% RH、密封层侧的湿度 90% RH 的条件下测得的氧气透过率（Q: ml/m²·day·atm）满足下述式（1），这种形态是特别优选的。

$$Q \leq 2.5 / (\gamma / 90 + \alpha) \quad (1)$$

(式中, α 表示气体阻透层的厚度 (μm), γ 表示阻气性薄膜的厚度 (μm)).)

另外, 在气体阻透层表面上设置密封层的本发明的阻气性薄膜, 其在温度 90°C 的热水中放置 30 分钟后的、在温度 23°C 、基材层侧的湿度 $90\% \text{RH}$ 、密封层侧的湿度 $90\% \text{RH}$ 的条件下测得的氧气透过率 (Q' : $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$) 满足下述公式 (2), 这种形态是特别优选的。

$$Q' \leq 100 / (\gamma / 90 + \alpha) \quad (2)$$

(式中, α 表示气体阻透层的厚度 (μm), γ 表示阻气性薄膜的厚度 (μm)).)

上述式 (1)、式 (2) 中, 气体阻透层的厚度 α 是指上述由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂、以及根据需要添加的聚环氧乙烷、其他的任意添加剂构成的层的厚度。

这种气体阻透层的厚度没有特别的限定, 如果考虑实现阻气性、防止使用时发生裂纹等, 一般为 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$, 特别优选为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

另外, 阻气性薄膜的厚度是指将上述气体阻透层、基材层以及根据需要设置的密封层、锚固涂层等其他层积叠在一起时的总厚度。

这种阻气性薄膜的厚度没有特别的限定, 一般为 $5 \sim 200 \mu\text{m}$, 特别优选为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

上述式 (1)、式 (2) 是用于将特定的气体阻透层的厚度和阻气性薄膜的厚度作为基准, 根据各层厚度的变化, 把按照本发明达到的氧气透过率的区域乘上系数进行修正的公式。即, 上述式中, 虽然气体阻透层的厚度直接影响到所得到的阻气性薄膜的氧气透过率, 但对于进一步含有基材层、密封层、锚固涂层、粘合层等的阻气性薄膜的影响, 大体上按上述的比例起作用。

附带说一下, 具有由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的气体阻透层的公知的阻气性薄膜, 当气体阻透层的厚度为 $0.4 \mu\text{m}$ 、阻气性薄膜的厚度为 $54.4 \mu\text{m}$ 时, 氧气透过率为 $3.2 \text{ ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 。

该值超出了按本发明上述公式计算出的阻气性薄膜的氧气透过率 Q 的上限值, 由此也可以理解, 本发明的阻气性薄膜显示出为以往相

同成分的阻气性薄膜所不能达到的、极高的阻气性。

应予说明，上述阻气性薄膜的氧气透过率是按照 JIS K7126 B 法测定的值。

另外，将阻气性薄膜在温度 90℃ 的热水中放置 30 分钟后对氧气透过率的测定步骤是，将该阻气性薄膜完全浸渍在恒温槽内温度调整至 90℃ 的热水中，经过 30 分钟后取出，拭去该薄膜表面的水后，实施上述氧气透过率的测定。

进而，本发明的阻气性薄膜采用小角 X 射线散射法测定的气体阻透层中的与薄膜面垂直方向的微区间距离 d_{ND} 为 6.8 nm 以下，这一点在高湿度下保持极为优良的阻气性方面、进而在设置密封层的场合在热水中蒸煮处理后保持优良的阻气性方面是优选的。微区间距离 d_{ND} 更优选为 6.3 nm 以下，进一步优选为 5.8 nm 以下。进而，采用小角 X 射线散射法测定的气体阻透层中的薄膜面内方向的微区间距离 d_{IP} 与上述的 d_{ND} 之比 d_{IP}/d_{ND} 优选为 1.0 以上，更优选为 1.1 以上。如果微区间距离 d_{ND} 为 6.8 nm 以下，并且 d_{IP}/d_{ND} 为 1.0 以上，则设置密封层的场合在热水中蒸煮处理后也可以保持极为优良的阻气性，因此是优选的。

应予说明，本发明中，采用小角 X 射线散射法测定的气体阻透层中的微区间距离 d_{IP} 和 d_{ND} 是表示气体阻透层的微细的周期结构（密度波动）的指标，可以由小角 X 射线散射中出现的散射峰的位置（散射角 2θ ）、由布拉格公式（ $2d\sin\theta = \lambda$ ， λ 为 X 光的波长）求出（L. H. Sperling, "Polymeric Multicomponent Materials", J. Wiley & Sons, Inc., N.Y. (1997), pp. 326）。

此处，气体阻透层中的薄膜面内方向的微区间距离 d_{IP} ，可以采用向薄膜面垂直地入射 X 光（through 入射）的透过法小角 X 射线散射法来求出。另外，与薄膜面垂直方向的微区间距离 d_{ND} ，可以采用与薄膜面平行地从薄膜端面入射 X 射线（edge 入射）的透过法小角 X 射线散射法来求出。

进而，在测定本发明的阻气性薄膜的小角 X 射线散射图形【profile】中，除了来自气体阻透层的散射以外，还包括来自作为基材层的热塑性树脂薄膜的散射、中心光束的末端散射、空气散射、寄生散射等。因此，通过首先在相同条件下测定用于本发明的阻气性

薄膜中的基材层薄膜或者具有与基材层同等程度厚度的相同材质的热塑性树脂薄膜的小角 X 射线散射分布图，然后将其从本发明的阻气性薄膜的小角 X 射线散射分布图中扣除，由此可以除去来自基材层热塑性树脂薄膜的散射、中心光束的末端散射、空气散射、寄生散射等，从而可以得到仅仅来自气体阻透层的散射分布图。微区间距离可以由采用该方法得到的气体阻透层的小角 X 射线散射分布图的峰位置求出。

对于本发明的阻气性薄膜，用 FE-TEM（电场放射型透射电子显微镜）观察气体阻透层截面的结果，对于层状硅酸盐的薄膜厚度方向的层间约为 10~20 nm 而言，采用小角 X 射线散射法求出的微区间距离比 10 nm 还要小，与薄膜的厚度方向、面内方向是同等程度的大小，由此可以认为，此处所说的气体阻透层中的微区是烷氧基硅烷水解产物，微区间距离与烷氧基硅烷水解产物的分散状态和分散粒子的粒径有关。

即，虽然不清楚正确的理由，但可以认为，由于烷氧基硅烷水解产物的微区具有在与薄膜面垂直的方向上小而致密、在薄膜面内薄而宽阔的结构，因此在高湿度下和在设置密封层的场合下在热水中蒸煮后也能发挥出优异的阻气性。

本发明的阻气性薄膜中，基材层的材质只要是热塑性树脂，就没有特别的限定，但当考虑到用于包装用途时，优选是有透明性的薄膜。作为上述热塑性树脂，可以列举乙烯均聚物、乙烯与丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等中的一种或两种以上的 α -烯烃的无规或嵌段共聚物、乙烯与醋酸乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯中的一种或两种以上的无规或嵌段共聚物、丙烯均聚物、丙烯与丙烯以外的1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯等中的一种或两种以上的 α -烯烃的无规或嵌段共聚物、1-丁烯均聚物、离聚物树脂、进而这些聚合物的混合物等聚烯烃系树脂；石油树脂、萜烯树脂等烃系树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯系树脂；尼龙6、尼龙66、尼龙11、尼龙12、尼龙610、尼龙6/66、尼龙66/610、尼龙MXD等聚酰胺系树脂；聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸系树脂；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

丙烯腈等苯乙烯系和丙烯腈系树脂；聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物等聚乙烯醇系树脂；聚碳酸酯树脂；聚酮树脂；聚甲醛树脂；聚砜树脂；聚酰亚胺树脂；聚酰胺酰亚胺树脂等。它们可以按一种或两种以上混合使用。

其中，在工业实施上，优选透明性、机械强度、包装适宜性等优异的聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、苯乙烯系和丙烯腈系树脂、聚乙烯醇系树脂、聚碳酸酯树脂等，更优选为聚烯烃系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂。

由这些优选的热塑性树脂构成的基材层，其表示氧气阻透性的、在湿度90%RH的条件下测得的氧气透过率为 $10\text{ ml/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以上。

作为上述热塑性树脂薄膜的制造方法，可以无限制地使用公知的方法。具体地说，可以采用溶液流延法、T-模头法、管状吹塑法、压延法等公知的方法。此外，若考虑到机械物性等，则上述热塑性树脂薄膜优选实施拉伸处理。拉伸方法可以无任何限制地采用公知的方法，例如，可以列举辊式单轴拉伸、压延、逐次双轴拉伸、同时双轴拉伸、管式拉伸等。这些拉伸方法中，若考虑到厚薄精度或机械物性等，则优选逐次双轴拉伸和同时双轴拉伸。

另外，热塑性树脂薄膜的厚度没有特别的限制，只要是考虑到使用的用途等而适当选择即可，一般是从 $1\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 的范围内选择。其中，如果考虑到拉伸加工性、阻气性、制袋加工性等，则优选为 $5\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ，更优选为 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 。

进而，上述热塑性树脂薄膜中，必要时也可以在不损害本发明效果的程度上配合抗静电剂、防雾剂、防粘连剂、热稳定剂、抗氧化剂、光稳定剂、核化剂、润滑剂、紫外线吸收剂、以及为了赋予滑动性和防粘连性的表面活性剂等众所周知的添加剂。

如果考虑到适合于在包装用途、特别是作为阻气性薄膜使用，则由上述热塑性树脂薄膜构成的基材层优选为透明的。具体地说，其雾度值优选为15%以下，更优选为10%以下。

本发明的阻气性薄膜中，作为气体阻透层构成成分之一的聚乙烯醇系树脂，可以使用乙醇系聚合物及其衍生物。例如，优选使用皂化度在75摩尔%以上的聚乙烯醇、总羟基的40摩尔%以下已经缩醛化的聚乙烯醇、醇可溶改性的聚乙烯醇、乙醇单元占60摩尔%以

上的乙烯-乙烯醇共聚物等的共聚型聚乙烯醇等。其中，从得到良好的薄膜透明性或高湿度下的阻气性的方面考虑，更优选使用皂化度 75 摩尔 % 以上的聚乙烯醇。

另外，上述聚乙烯醇系树脂的聚合度，如果考虑其加工性，则优选为 300~5000，更优选为 500~3500。

本发明的阻气性薄膜中，作为气体阻透层构成成分之一的烷氧基硅烷水解产物，包含烷氧基硅烷的烷氧基的一部分或全部水解的生成物、烷氧基硅烷的缩聚物、该缩聚物的烷氧基的一部分或全部水解的生成物、以及它们的各种混合物。

作为上述烷氧基硅烷，只要有可能生成水解产物就不受特别制约。作为具体例，可以列举四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、异丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、2-环氧丙氧基乙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三丁氧基硅烷、(3,4-环氧环己基)甲基三丙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-(3,4-环氧环己基)丙基三甲氧基硅烷、氨基甲基三乙氧基硅烷、2-氨基乙基三甲氧基硅烷、1-氨基乙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-氨基甲基三甲氧基硅烷、N-氨基甲基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、N-β-(N-乙烯基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷等可以形成水解产物的烷氧基硅烷。

在烷氧基硅烷缩聚物和该缩聚物的烷氧基的一部分或全部水解的生成物中，包含作为与上述烷氧基硅烷水解同时发生的脱水和/或脱醇而引起的缩聚反应的结果而形成的物质。

上述气体阻透层中，烷氧基硅烷的水解产物的含量，源自烷氧基硅烷的硅相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份，按 SiO_2 换算，为 90~500 重量份，优选为 100~350 重量份，更优选为 100~250 重量份，由此可以发挥出优异的阻气性，故为优选的。

本发明的阻气性薄膜中，作为气体阻透层构成成分之一的层状硅酸盐，可以没有特别限制地使用公知的那些物质。可以举出例如，蒙

脱石、贝德土、绿脱石、皂石、锂蒙脱石、富镁蒙脱石、有机膨润土、高岭石、地开石、珍珠陶土、多水高岭土、纤蛇纹石、利蛇纹石、叶蛇纹石、针钠钙石、镍绿泥石、铁蛇纹石、钾霞石、镁绿泥石、Al 利蛇纹石、铁铝蛇纹石(パーチェリン)、镍铝蛇纹石(ブリンドリアイト)、锰铝蛇纹石(ケリアイト)、绿锥石、叶蜡石、滑石、黄绿蛭石、镍滑石(ウイレムスアイト)、镍皂石、铁滑石、云母、白云母、多硅白云母、伊利水云母、绢云母、海绿石、绿鳞石、托铵云母(トペライト)、钠云母、金云母、黑云母、绿泥石、蛭石等。其中的大部分作为天然矿物出产,也可以采用化学合成法制备。

其中,使用蒙脱石得到的阻气性薄膜的阻气性优良,是优选的。

上述气体阻透层中,层状硅酸盐的含量,相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份,为 10~150 重量份,优选为 20~100 重量份,由此可以发挥出优异的阻气性,故为优选的。

进而,上述气体阻透层中,层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量(按 SiO_2 换算)的重量比(层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量)为 0.01~1,优选为 0.1~1,由于发挥出优异的阻气性,故为优选的。

另外,本发明的阻气性薄膜中,气体阻透层只要是由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的,就没有特别的限制,但是为了防止气体阻透层在形成时发生龟裂、而且也防止在使用时的薄膜变形时气体阻透层发生龟裂,除了上述成分以外,优选配合聚环氧乙烷。该聚环氧乙烷是平均分子量越高者越能带来好的效果,平均分子量 10 万以上者较好,平均分子量 50 万以上者更好,平均分子量 200 万以上者还要好。

应予说明,该聚环氧乙烷既可以是其分子链末端有羟基者,也可以是进行了化学改性者,对此没有任何限制,但通常优选采用两末端均有羟基者。

上述聚环氧乙烷的配合比例,相对于聚乙烯醇系树脂 100 重量份,为 0.1~5 重量份,优选为 0.5~2 重量份。

另外,作为构成本发明阻气性薄膜的气体阻透层的成分,在无损于本发明效果的范围内,也可以配合其他的成分。

可以举出例如,氨基甲酸乙酯系交联剂、异氰酸酯系交联剂、蜜胺系交联剂、环氧系交联剂等交联剂、硅烷系偶合剂、钛系偶合剂等偶合剂、水性异氰酸酯、水性聚氨酯树脂、聚乙烯亚胺、水性环氧酯

等水溶性锚固涂层剂、氧化铝系有机化合物、氧化锆系有机化合物等。

本发明的显示出极高阻气性的阻气性薄膜，优选通过采用下述方法在基材层上形成由烷氧基硅烷的水解产物、层状硅酸盐和聚乙烯醇系树脂构成的气体阻透层来得到。

本发明的阻气性薄膜可以通过在分散于 pH 值被调整至 1~5、优选 2~4 的聚乙烯醇系树脂水性溶液中的层状硅酸盐的存在下，把由烷氧基硅烷水解得到的水性溶液构成的阻气性涂覆剂涂布到基材上，使其干燥来获得。

上述阻气性薄膜的制造方法中，详细叙述一下阻气性涂覆剂的优选的配制方法。首先，使用公知的微分散装置（例如超声波分散、珠磨机、球磨机、辊磨机、均相混合机、超微细混合机【ultra mixer】、分散混合机、贯通型高压分散装置、冲击型高压分散装置、多孔型高压分散装置、掷球型高压分散装置、（冲击+贯通）型高压分散装置、超高压均化器等，将预先分散有层状硅酸盐的聚乙烯醇系树脂的水性溶液微分散。

上述公知的微分散装置中，特别是均相混合机、超微细混合机、分散混合机、贯通型高压分散装置、冲击型高压分散装置、多孔型高压分散装置、掷球型高压分散装置、（冲击+贯通）型高压分散装置、超高压均化器等，可以使层状硅酸盐达到良好的分散状态，从而将得到的阻气性薄膜的气体阻透层的上述 R_g 调整至 $2.4\ \mu\text{m}$ 以下，故为优选的。

另外，作为层状硅酸盐使用蒙脱石，由此可以将得到的阻气性薄膜的气体阻透层中的与薄膜面垂直方向的微区间距离 d_{ND} 调整至 $6.8\ \text{nm}$ 以下，故为优选的。

作为用于配制上述水性溶液的溶剂，优选使用水/低级醇混合溶剂。作为上述低级醇，优选为碳原子数 1~3 的醇，具体地可以举出甲醇、乙醇、正丙醇或异丙醇。

另外，上述水/醇的混合比例，以重量比计，可以在 99/1~20/80 的范围内适宜地选择。

适宜地确定聚乙烯醇系树脂/烷氧基硅烷的混合量，以使上述水性溶液中的聚乙烯醇系树脂的浓度达到 0.1~20%，更优选适宜地确定聚乙烯醇系树脂/烷氧基硅烷的混合量，以使聚乙烯醇系树脂相对

于溶剂的浓度在 1~10% 范围内。

作为将分散有上述层状硅酸盐的聚乙烯醇系树脂的水性溶液的 pH 调整至上述范围内的方法，将层状硅酸盐中的交换性离子质子化的方法可以有效地使烷氧基硅烷和/或其水解产物以高浓度存在于层状硅酸盐的层间，从而充分扩大层状硅酸盐的层间，本发明中优选采用。该质子化优选用阳离子交换树脂或离子交换膜进行离子交换。

例如，使用阳离子交换树脂的质子化方法，可以举出使含有层状硅酸盐的溶液与聚苯乙烯·磺酸型的强酸性离子交换树脂等阳离子交换树脂相接触的方法。

另外，使用离子交换膜的质子化方法，可以举出在阴极和阳极之间交替配置阳离子交换膜和优选为松散结构的阴离子交换膜，从而构成形成了存在阴极的阴极室、存在阳极的阳极室、以及在其间形成了多个隔室的电透析槽，一边向在阳极侧具有阴离子交换膜、在阴极侧具有阳离子交换膜的室中供给含有层状硅酸盐的溶液并向与该室邻接的室中供给酸，一边进行电透析的方法；优选在阴极和阳极之间交替配置阳离子交换膜和双极性膜，从而构成形成了存在阴极的阴极室、存在阳极的阳极室、以及在其间形成了多个隔室的电透析槽，一边向在阳极侧具有双极性膜、在阴极侧具有阳离子交换膜的室中供给含有层状硅酸盐的溶液并向与该室邻接的室中供给稀碱水溶液的电解质溶液，一边进行电透析的方法等。

其次，向 pH 值被调整至上述范围内的、分散有层状硅酸盐的聚乙烯醇系树脂的水性溶液中添加烷氧基硅烷，在该被分散的层状硅酸盐的存在下进行水解。

在分散并含有该层状硅酸盐的聚乙烯醇系树脂的水性溶液中，烷氧基硅烷的水解步骤是一边将上述水性溶液的 pH 值调整至 1~5、优选 2~4，一边在水解催化剂的存在下实施的。层状硅酸盐中的交换性离子用阳离子交换树脂或离子交换膜进行离子交换而质子化，在调整至上述 pH 范围的场合，该质子化了的层状硅酸盐本身也可以起到水解催化剂的作用，因此，即使在例如烷氧基硅烷水解之前采用过滤等方法将阳离子交换树脂去除到体系外的场合，也能够使烷氧基硅烷水解。

作为上述水解催化剂，可以列举盐酸、硝酸、硫酸、磷酸等无机

酸、有机磷酸、甲酸、乙酸、乙酸酐、氯乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、乙醇酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、葡糖酸、粘液酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、戊烯二酸、巴豆酸、马来酸、富马酸、衣康酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、肉桂酸、尿酸、巴比妥酸、对甲苯磺酸等有机酸，酸性阳离子交换树脂。

其中，从 pH 值的调节容易、催化剂的除去处理简便以及所获气体阻透层的透明性等方面考虑，优选是酸性阳离子交换树脂。

上述水解反应中，水解时间是决定水解程度的因素之一，在调整至上述 pH 值后，在常温下一般，为 1~24 小时，优选为 2~18 小时，更优选为 2~12 小时。

应予说明，本发明的阻气性薄膜中，根据需要添加到气体阻透层中的聚环氧乙烷，可以在上述制造工序的任何时候添加。例如，可以在层状硅酸盐分散后、烷氧基硅烷水解前添加，也可以在烷氧基硅烷水解后添加。

适宜地确定上述制造方法中的各成分的比例，以便达到上述在气体阻透层中的比例。

上述的制造方法中，若考虑到阻气性涂覆剂的稳定性、得到的气体阻透层的着色、在高湿度下的良好的阻气性的实现等，优选在烷氧基硅烷水解之前或之后，把除了被质子化的层状硅酸盐以外的、在 pH 调整时用过的水解催化剂排除到体系外。

本发明中，在烷氧基硅烷水解之前或之后将除了被质子化的层状硅酸盐以外的水解催化剂排除到体系外的方法，没有特别的限制。

例如，在离子交换树脂的场合，可以采用过滤等物理方法除去。另外，在使用无机酸或有机酸的场合，优选采用利用被羟基离子化的碱性阴离子交换树脂将源自该无机酸或有机酸的阴离子成分离子交换成羟基离子，然后通过过滤去除到体系外的方法。

本发明中，烷氧基硅烷的水解优选进行到使相分离的液相变成均一相为止，该场合下，可以是部分水解的状态、完全水解的状态、也可以是烷氧基硅烷彼此之间进行缩聚反应的状态。

上述阻气性涂覆剂，从防止阻气性涂覆剂的凝胶化、防止气体阻透层形成后的龟裂和在高湿度下能发挥良好的阻气性等方面考虑，优

选最终将 pH 值调整至 1~5 的范围内。

本发明的阻气性薄膜的制造方法中，气体阻透层与基材层的积叠，可以采用将上述阻气性涂覆剂涂布到基材层上并使其干燥的方法来进行。

对于将上述阻气性涂覆剂涂布到基材层上的时间控制，从进行烷氧基硅烷的水解、相分离的液相变成均一相时起，就可以进行涂布。另外，若考虑到避免所获的气体阻透层发生龟裂和阻气性降低，优选在上述阻气性涂覆剂发生质变后即不再涂布。

本发明中，作为上述阻气性涂覆剂的涂布方法，没有特别限制，优选能够以高速进行薄膜涂布的溶液或溶剂分散涂布法。这些涂布法的具体例，优选采用辊涂、逆辊涂布、槽辊涂布、喷涂、吻涂、模头涂布、棒式涂布、兼用室内刮刀的槽辊涂布、帘流涂布等，将阻气性涂覆剂涂布到热塑性树脂薄膜表面上的方法。

本发明中，作为将基材层上的阻气性涂覆剂干燥的方法，可以不限限制地使用公知的方法。具体地可以举出热辊接触法、热介质（空气、油等）接触法、红外线加热法、微波加热法等一种或两种以上。其中，若考虑到薄膜外观等的整理或干燥效率等，则优选加热空气接触法或红外线加热法。

上述阻气性涂覆剂的干燥条件没有特别限制，若考虑到阻气性的发挥或干燥效率等，特别优选采用 60℃以上至基材熔点以下的范围内的温度。另外，作为上述干燥温度，更优选 80℃以上，特别优选 90℃以上。另外，更优选比基材层的熔点低 10℃的温度以下，特别优选低 15℃的温度以下。

上述干燥时间，若考虑到阻气性和干燥效率等，优选为 5 秒~10 分钟，更优选为 10 秒~5 分钟。

上述干燥的前后，可以根据需要照射紫外线、X 射线、电子束等高能射线。此外，若考虑到进一步提高在高湿度下的阻气性，可以在上述干燥后，对气体阻透层实施直接电晕放电处理或火焰等离子体处理等表面处理。

本发明中，在基材层上涂布上述阻气性涂覆剂，在上述温度下干燥使其形成气体阻透层后，进而实施老化处理的方法，可以有效地得到具有更优异的阻气性的阻气性薄膜。

上述老化处理对于提高得到的阻气性薄膜的阻气性、特别是在超过 90% RH 的高湿度下的阻气性、进而发挥在热水中蒸煮处理后的优良的阻气性是有效的。虽然老化处理的条件可以适宜地决定,没有特别的制约,但通常应选定在不因老化而发生基材层起皱、松弛等损坏的条件范围内。

本发明中,在温度 30℃~80℃、相对湿度 30% RH~100% RH 的气氛下,对在基材层上形成了上述气体阻透层的薄膜实施老化处理。在相对湿度 30% RH~100% RH 的气氛下进行老化处理,这对于在热水中蒸煮处理后的阻气性具有优良的效果,因此是优选的。如果相对湿度不足 30% RH,则经过老化处理得到的阻气性薄膜在气体阻透层上积叠密封层的状态下,其蒸煮处理后的阻气性降低。

可以认为,这一效果是由于在相对湿度 30% RH 以上的气氛下进行老化处理,可以使残存于本发明中使用的阻气性薄膜的气体阻透层内的烷氧基硅烷的烷氧基发生水解或伴随该水解而进行缩聚反应或者与聚乙烯醇系树脂形成氢键等而导致在涂覆层中的自由空隙缩小的缘故。

老化处理时的温度为 30℃~80℃的范围,不足 30℃时,老化处理所需要的时间过长。而超过 80℃时,因基材层本身的变形或吸湿,造成印刷、制袋等 2 次加工适应性降低。

具体的老化处理条件,只要选定在上述老化处理的条件范围内,且在不因老化而发生基材层起皱、松弛等损坏的范围内确定即可,若考虑到即使在高湿度下也显示出极为优异的阻气性,且蒸煮后的阻气性也优良,则优选在温度 30℃~80℃、相对湿度 30% RH~100% RH 的气氛下实施老化处理,更优选在温度 40℃~80℃、相对湿度 40% RH~90% RH 的气氛下实施老化处理。例如,在热塑性树脂薄膜为双轴拉伸聚丙烯薄膜的场合,可以在 30℃~50℃的温度、30% RH~100% RH 的范围内选择,更优选在温度为 40℃~50℃、相对湿度为 40% RH~90% RH 的气氛下实施老化处理。只要在不使基材层发生起皱、松弛等损坏的条件范围内,可以将温度和相对湿度设定更高一些,这样能够降低老化所需要的天数,故为优选的。

老化所需要的天数只要适宜地决定即可,若考虑到生产率等,只要设定上述温度和相对湿度,以使其在例如 1 天~10 天的范围内即

可。

作为采用上述条件进行老化处理的方法没有特别的限制。优选的方法可以举出在设定了温度、相对湿度的恒温恒湿室等中，对上述在基材层上涂布了阻气性涂覆剂并使其干燥而形成的薄膜进行老化处理的方法。另外，在将薄膜卷成卷状的场合，在降低卷取张力、在阻气性薄膜彼此之间设置空隙方面，也可以采用在恒温恒湿室中进行老化处理的方法和在卷成卷状时向该气体阻透层喷雾水蒸气进行老化处理的方法等。

通过进行上述老化处理，可以得到这样一种阻气性薄膜，其特征是，其在温度 23℃、基材层侧的湿度 90% RH、密封层侧的湿度 90% RH 中测得的氧气透过率 (Q : ml/m²·day·atm) 满足下述式 (3)。本发明中，这种形态更优选。

$$Q \leq 2.0 / (\gamma / 90 + \alpha) \quad (3)$$

(式中， α 表示气体阻透层的厚度 (μm)， γ 表示阻气性薄膜的厚度 (μm)。)

另外，可以得到这样一种阻气性薄膜，它是在上述阻气性薄膜中，在气体阻透层的基材层积层面的相反面上，包含由熔点低于构成该基材层的热塑性树脂熔点的低熔点热塑性树脂构成的密封层的积层体，其在温度 90℃ 的热水中放置 30 分钟后的、在温度 23℃、基材层侧的湿度 90% RH、密封层侧的湿度 90% RH 中测定的氧气透过率 (Q : ml/m²·day·atm) 满足下述式 (4)。本发明中，这种形态最优选。

$$Q' \leq 6.0 / (\gamma / 90 + \alpha) \quad (4)$$

(式中， α 表示气体阻透层的厚度 (μm)， γ 表示阻气性薄膜的厚度 (μm)。)

本发明中，为了进一步提高基材层与气体阻透层的粘接性、进一步提高得到的阻气性薄膜的阻气性和耐久性，优选对将要积叠气体阻透层的基材层的表面施行表面处理。

作为这种表面处理，可以无限制地采用公知的表面处理方法。例

如，可以列举大气中电晕放电处理、氮气中电晕放电处理、二氧化碳气中电晕放电处理、火焰等离子体处理、紫外线处理、臭氧处理、电子束处理、通过激发惰性气体进行的等离子体处理等表面处理方法。而且，也可以进行这些表面处理的并用处理。

此外，若考虑到进一步提高上述基材层与气体阻透层的粘接强度，优选采用在其层间设置锚固涂层的方法。

作为用于形成上述锚固涂层的锚固涂层剂，可以不受限制地使用公知的那些锚固涂层剂。可以举出例如异氰酸酯系、聚氨酯系、聚酯系、聚乙烯亚胺系、聚丁二烯系、聚烯烃系、钛酸烷基酯系等锚固涂层剂。

进而，本发明的阻气性薄膜中，为了赋予热封性和耐热水性等，也可以在采用上述方法得到的气体阻透层的外层上，积叠市售的聚烯烃、乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物等的密封层等。

发明的效果

由以上的说明可以理解，本发明可以提供一种含有聚乙烯醇系树脂、烷氧基硅烷水解产物和层状硅酸盐作为气体阻透层的阻气性薄膜，它具有以往不能达到的、极高的阻气性。

而且，对于在气体阻透层上积叠密封层的形态，即使在热水中放置后，也可以维持优异的阻气性。上述极为优异的阻气性，可以通过使用聚乙烯醇系树脂的气体阻透层来达到与以往作为气体阻透层使用的偏氯乙烯薄膜相匹敌的特性。

产业上的利用可能性

因此，本发明的阻气性薄膜可用作以快餐等干燥食品为主的、包括珍味、生面、生点心等中间水分食品或用调料煮的鱼、贝一类的小菜、家常菜、咸菜、鱼糕、火腿、香肠等的高水物食品的阻气性薄膜。

用于实施发明的最佳方案

以下用实施例和比较例说明本发明，但本发明不限于这些实施例。应予说明，以下实施例和比较例中的薄膜物性按以下方法进行测定。

(1) 氧气透过率 Q

按照 JIS K7126 B 法，用氧气透过率测定装置（Mocon 公司制，OX-TRAN 100）进行测定。测定条件为，温度 23℃，基材层侧的湿度

90% RH, 气体阻透层侧的湿度 90% RH。调湿用日立计测器服务公司制精密湿度调整系统 RH-3S 进行。

(2) 热水处理后的氧气透过率 Q'

用积叠了密封层的阻气性薄膜, 将气体阻透层作为内面, 制成其内能够封入 200 ml 水的 15 cm × 15 cm 的大口袋。通过将该口袋在 90℃ 的热水中浸渍 30 分钟来施行热水处理。热水处理后, 立即将内容物废弃, 用水将袋子洗净后, 在 10 分钟以内将阻气性薄膜安置到氧气透过率测定装置上。氧气透过率测定是按照 JIS K7126 B 法, 用氧气透过率测定装置 (Mocon 公司制, OX-TRAN 100) 进行测定。测定条件为, 气体流量 20 ml/min, 温度 23℃, 基材层侧的湿度 90% RH, 密封层侧的湿度 90% RH。调湿用日立计测器服务公司制精密湿度调整系统 RH-3S 进行。安置经过热水处理的阻气性薄膜, 10 分钟后开始测定氧气透过率, 将测定开始 1 个小时后的氧气透过率作为热水处理后的氧气透过率 Q' 进行评价。

(3) 涂布

用晓机械公司制试验涂布机, 在热塑性树脂薄膜上涂布阻气性涂覆剂, 并使其干燥以形成气体阻透层。

涂布方式: 槽辊涂布方式

干燥方法: 导辊拱型热风喷射式喷嘴吹风

(4) 进行光散射的散射体的旋转半径 R_g

使用大塚电子公司制的光散射测定装置 DYNA-100, 采用以下的方法测定 Vv 散射。

光源: 5 mW He-Ne 激光

角度范围: 1.5 ~ 30°

步进角度: 0.5°

ND 滤光片: 0.1

检测器: 光子计数用光电子倍增管

在该场合, 使薄膜的横向 (与机械方向垂直的方向) 与光散射测定装置的偏光镜、检偏镜的偏振光方向一致, 将激光垂直入射到薄膜上, 进行散射强度测定。

散射体的旋转半径 R_g , 使用该机器附带的软件 Guinier 图计算, 采用最小二乘法近似算出 Guinier 图的小角侧的直线区域, 由其斜率

求出 R_g 。求出阻气性薄膜的任意 15 个点的 R_g ，取其平均值。

(5) Fe-TEM 观察和 EDS 分析

将薄膜用环氧树脂埋置，使其固化后，用超薄切片机从气体阻透层的截面上切取 80 nm 厚的超薄切片。得到的超薄切片用具有 STEM(扫描透射式电子显微镜)功能的 FE-TEM(电场放射型透射式电子显微镜, Philips Electron Optics 公司制, Tecnai F20) 进行观察。另外, 用 FE-TEM 上装备的 EDS(能量分散型 X 光分析装置) 进行以 C、O、Al、Si 为对象元素的、表示元素的分散浓度的元素绘图 [mapping]。

(6) 利用小角 X 射线散射测定微区间距离 d_{IP} 和 d_{ND}

在日本电子公司制的 X 射线衍射装置 JDX-3500 上装备小角 X 射线散射测定装置, 按照以下的方法测定透过法小角 X 射线散射。

靶: 铜 (Cu - $K\alpha$ 线)

管电压 - 管电流: 40 kV - 400 mA

单色化: Ni 滤光片

第 1 狭缝: 0.30 mm × 12 mm

第 2 狭缝: 0.20 mm × 12 mm

第 3 狭缝: 使用

第 4 狭缝: 0.20 mm × 20 mm

第 5 狭缝: 0.15 mm × 20 mm

检测器: 闪烁计数器

X 射线入射法: 透过法 (试样固定 0°)

测定角度范围: $2\theta = 0.3 \sim 5.0^\circ$

步进角度: 0.010°

计数时间: 20 秒

d_{IP} 的测定方法是, 按照与阻气性薄膜的方向一致地将其切成 15 mm × 25 mm 大小, 再将其重叠成厚度 0.8 ~ 1.0 mm (此处为 40 片), 将 X 射线垂直入射到薄膜面上 (through 入射), 测定小角 X 射线散射 I_{IP} 。另外, 同样将基材层 (或与基材层同等厚度的同材质的) 热塑性树脂薄膜重叠相同片数 (此处为 40 片), 测定小角 X 射线散射 I_{IP0} 。从 I_{IP} 中扣除 I_{IP0} , 由得到的气体阻透层的 through 入射散射分布图 [profile] 的峰位置, 求出微区间距离 d_{IP} 。求出任意 5 点的 d_{IP} , 取其平均值。

另外, d_{ND} 的测定步骤是, 按照与阻气性薄膜的方向一致地将其切成 $5\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 大小, 再将其重叠成厚度 $4 \sim 5\text{ mm}$ (此处为 200 片), 用金属制夹具夹住, 平滑地固定薄膜, 使薄膜面 (薄膜试样的长边) 与小角 X 射线散射装置的狭缝平行地进行安装, 将 X 射线平行入射到薄膜面 (薄膜试样的短边) 上 (edge 入射), 测定小角 X 射线散射 I_{ND} 。另外, 同样将基材层 (或与基材层同等厚度的同材质的) 热塑性树脂薄膜重叠相同片数 (此处为 200 片), 测定小角 X 射线散射 I_{ND0} 。从 I_{IP} 中扣除 (基材薄膜的厚度/阻气性薄膜的厚度) $\times I_{IP0}$, 由得到的气体阻透层的 edge 入射散射分布图 [profile] 的峰位置, 求出微区间距离 d_{ND} 。求出任意 5 点的 d_{ND} , 取其平均值。

实施例 1

在 70°C 下, 将平均聚合度 1700、皂化率 98% 以上的聚乙烯醇溶解在由水 70 重量份和乙醇 30 重量份构成的混合溶剂中, 使其浓度为 6.7 重量%, 得到聚乙烯醇的 6.7 重量% 溶液 (简称为 A 液)。

在由水 70 重量份和乙醇 30 重量份构成的混合溶剂中, 加入作为层状硅酸盐的蒙脱石 (クニミネ工业 (株) 制, クニピア G), 使其浓度为 3.3 重量%, 在 60°C 下一边搅拌一边使其分散, 得到层状硅酸盐的 3.3 重量% 分散溶液 (简称为 B 液)。

将上述 A 液与 B 液按重量比 1/1 的比例混合, 将该混合的溶液用冲击型高压分散装置 ((株) スギノマシン 制, HJP-25030) 进行微分散化处理, 得到含有聚乙烯醇 3.3 重量% 和层状硅酸盐 1.7 重量% 的微分散溶液。向该微分散溶液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂, 将 pH 值调整至 4.2。

向该经过 pH 调整的微分散溶液中加入四乙氧基硅烷, 其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份, 按源自烷氧基硅烷的硅量 (按 SiO_2 换算) 计, 为 150 重量份, 通过在室温下搅拌约 12 小时来进行四乙氧基硅烷的水解。然后, 过滤除去离子交换树脂和尘埃等异物, 得到阻气性涂覆剂。得到的阻气性涂覆剂的 pH 值为 3.8。

应予说明, 该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/50, 层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量 (按 SiO_2 换算) 的重量比 (层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量) 为 0.33。

在厚度 20 μm 的电晕放电处理的双轴拉伸聚丙烯薄膜的电晕放电处理面上, 涂布锚固涂层剂 (东洋モートン制, AD335AE/CAT10L = 10 重量份/1.4 重量份, 用醋酸乙酯/甲苯 = 1 重量份/1 重量份的混合溶剂调整, 使不挥发成分为 6 重量%), 使锚固涂层的干燥重量为 0.3 g/m^2 , 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热风干燥, 得到涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜。

将上述得到的阻气性涂覆剂涂布到该涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上, 使干燥后的气体阻透层的厚度达到 2.0 μm , 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热风干燥。然后对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80 % RH、40 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 4 天的老化处理, 得到了阻气性薄膜。图 1 中示出得到的阻气性薄膜的气体阻透层截面的 FE-TEM 照片, 图 2 中示出其 EDS 分析的结果。可以确认, 在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 2

在实施例 1 中, 除了将四乙氧基硅烷的加入量改变为相对于聚乙烯醇 100 重量份, 按源自烷氧基硅烷的硅量 (按 SiO_2 换算) 计为 127 重量份之外, 其余与实施例 1 同样地进行, 得到阻气性涂覆剂。应予说明, 该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/50, 层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量 (按 SiO_2 换算) 的重量比 (层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量) 为 0.39。与实施例 1 同样地得到涂覆薄膜后, 对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80 % RH、40 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 4 天的老化处理, 得到了阻气性薄膜。用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层, 结果可以确认, 在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 3

在实施例 1 中, 除了将四乙氧基硅烷的加入量改变为相对于聚乙烯醇 100 重量份, 按源自烷氧基硅烷的硅量 (按 SiO_2 换算) 计为 100 重量份之外, 其余与实施例 1 同样地进行, 得到阻气性涂覆剂。

应予说明，该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/50，层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）的重量比（层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量）为 0.50。

与实施例 1 同样地得到涂覆薄膜后，对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80% RH、40℃ 下进行 4 天的老化处理，得到了阻气性薄膜。用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 4

在实施例 1 中，除了将 A 液与 B 液按重量比 2/1 的比例混合，将四乙氧基硅烷的加入量改变为相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计为 150 重量份之外，其余与实施例 1 同样地进行，得到阻气性涂覆剂。应予说明，该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/25，层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）的重量比（层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量）为 0.16。与实施例 1 同样地得到涂覆薄膜后，对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80% RH、40℃ 下进行 4 天的老化处理，得到了阻气性薄膜。用 FE-TEM 和 EDS 分析得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 5

在实施例 1 中，除了将 A 液与 B 液按重量比 1/1.7 的比例混合，将四乙氧基硅烷的加入量改变为相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计为 150 重量份之外，其余与实施例 1 同样地进行，得到了阻气性涂覆剂。

应予说明，该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/83，层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）的重量比（层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量）为 0.56。

与实施例 1 同样地得到涂覆薄膜后，对得到的涂覆薄膜在相对湿

度 80% RH、40℃下进行 4 天的老化处理，得到了阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 6

在实施例 1 中，除了将 A 液与 B 液按重量比 1/2.5 的比例混合，将四乙氧基硅烷的加入量改变为相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计为 150 重量份，除此之外，与实施例 1 同样地进行，得到阻气性涂覆剂。

应予说明，该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/125，层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）的重量比（层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量）为 0.84。与实施例 1 同样地得到涂覆薄膜后，对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80% RH、40℃下进行 4 天的老化处理，得到了阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 7

在实施例 1 中，除了向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入平均分子量 400 万的聚乙二醇，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份为 1 重量份之外，其余与实施例 1 同样地进行，得到了阻气性涂覆剂和阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 8

在实施例 1 中，除了向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入平均分子量 400 万的聚乙二醇，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份为 1 重量份，按 1N 硝酸的量添加氢离子化的强酸性离子交换

树脂，在室温下搅拌 1 小时，进行四乙氧基硅烷的水解之外，其余与实施例 1 同样地配制阻气性涂覆剂。该阻气性涂覆剂的 pH 值为 2.2。

使用该阻气性涂覆剂，与实施例 1 同样地进行，得到阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 9

在实施例 1 中，除了向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入平均分子量 200 万的聚乙二醇，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份为 2 重量份之外，其余与实施例 1 同样地得到阻气性涂覆剂和阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 10

除了将实施例 7 中得到的阻气性涂覆剂与实施例 1 同样地涂布到事先涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上，使干燥后的气体阻透层的厚度达到 2.0 μm ，在 100℃ 下进行热风干燥之外，其余与实施例 1 同样地进行，得到阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 11

将实施例 7 中得到的阻气性涂覆剂与实施例 1 同样地涂布到事先涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上，使干燥后的气体阻透层的厚度达到 2.0 μm ，在 80℃ 下进行热风干燥，在相对湿度 80% RH、40℃ 下进行 7 天的老化处理，除此之外，其余与实施例 1 同样地进行，得到阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结

果可以确认,在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表1中。

实施例 12

将实施例7中得到的阻气性涂覆剂与实施例1同样地涂布到事先涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上,使干燥后的气体阻透层的厚度达到 $2.0\ \mu\text{m}$,在 100°C 下进行热风干燥,在相对湿度 $80\%\text{RH}$ 、 23°C 下进行14天的老化处理,除此之外,其余与实施例1同样地进行,得到阻气性薄膜。

用FE-TEM和EDS分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层,结果可以确认,在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表1中。

实施例 13

在厚度 $12\ \mu\text{m}$ 的电晕放电处理的双轴拉伸聚丙烯薄膜的电晕放电处理面上,涂布锚固涂层剂(东洋モートン制,AD335AE/CAT10L=10重量份/1重量份,用醋酸乙酯/甲苯=1重量份/1重量份的混合溶剂调整,使不挥发成分为6重量%),使锚固涂层的干燥重量为 $0.3\ \text{g}/\text{m}^2$,在 100°C 下进行热风干燥,得到涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。

将实施例7中得到的阻气性涂覆剂涂布到事先涂布有上述锚固涂层剂的双轴拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的锚固涂层上,使干燥后的气体阻透层的厚度达到 $2.0\ \mu\text{m}$,在 120°C 下进行热风干燥,得到涂覆薄膜。

然后,对得到的涂覆薄膜在相对湿度 $80\%\text{RH}$ 、 40°C 下进行4天的老化处理,得到阻气性薄膜。

用FE-TEM和EDS分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层,结果可以确认,在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表1中。

实施例 14

在厚度 $15\ \mu\text{m}$ 的电晕放电处理的双轴拉伸尼龙薄膜的电晕放电处

理面上, 涂布锚固涂层剂(三井武田ケミカル制, A3210/A3070 = 3 重量份/1 重量份, 用醋酸乙酯调整, 使不挥发成分为 6 重量%), 使锚固涂层的干燥重量为 0.3 g/m^2 , 在 100°C 下进行热风干燥, 得到涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸尼龙薄膜。

将实施例 7 中得到的阻气性涂覆剂涂布到事先涂布有上述锚固涂层剂的双轴拉伸尼龙薄膜的锚固涂层上, 使干燥后的气体阻透层的厚度达到 $2.0 \text{ }\mu\text{m}$, 在 100°C 下进行热风干燥, 得到涂覆薄膜。

然后, 对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80% RH、 40°C 下进行 4 天的老化处理, 得到阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层, 结果可以确认, 在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 15

在实施例 1 中, 向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂, 将 pH 值调整至 3.0, 向该经过 pH 调整的微分散溶液中加入四乙氧基硅烷, 其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份, 按源自烷氧基硅烷的硅量(按 SiO_2 换算)计, 为 150 重量份, 在室温下搅拌 2 小时, 进行四乙氧基硅烷的水解, 除此之外, 其余与实施例 1 同样地进行, 得到阻气性涂覆剂和阻气性薄膜。得到的阻气性涂覆剂的 pH 值为 3.0。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层, 结果可以确认, 在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 16

在实施例 1 中, 向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂, 将 pH 值调整至 3.0, 向该经过 pH 调整的微分散溶液中加入四乙氧基硅烷, 其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份, 按源自烷氧基硅烷的硅量(按 SiO_2 换算)计, 为 150 重量份, 在室温下搅拌 20 小时, 进行四乙氧基硅烷的水解, 除此之外, 其余与实施例 1 同样地进行, 得到阻气性涂覆剂和阻气性薄膜。

得到的阻气性涂覆剂的 pH 值为 3.0。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 17

在实施例 15 中，向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂，将 pH 值调整至 2.4，除此之外，与实施例 15 同样地得到阻气性涂覆剂和阻气性薄膜。得到的阻气性涂覆剂的 pH 值为 2.5。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 18

在实施例 15 中，向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂，将 pH 值调整至 2.4，加入平均分子量 400 万的聚乙二醇，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份为 1 重量份，除此之外，其余与实施例 15 同样地进行，得到阻气性涂覆剂和阻气性薄膜。得到的阻气性涂覆剂的 pH 值为 2.5。

用 FE-TEM 和 EDS 分析得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 19

在实施例 1 中，向含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂，将 pH 值调整至 2.4，加入平均分子量 400 万的聚乙二醇，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份为 1 重量份。向该经过 pH 调整的、加入了聚乙二醇的微分散溶液中加入四乙氧基硅烷，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计，为 230 重量份，在室温下搅拌 2 小时，进行四乙氧基硅烷的水解，除此之外，其余与实施例 1 同样地

进行，得到阻气性涂覆剂。得到的阻气性涂覆剂的 pH 值为 2.5。

应予说明，该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/50，层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）的重量比（层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量）为 0.22。

使用该阻气性涂覆剂，与实施例 1 同样地涂布到事先涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上，使干燥后的气体阻透层的厚度达到 $2.0\ \mu\text{m}$ ，在 100°C 下进行热风干燥。然后对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80% RH、 40°C 下进行 4 天的老化处理，得到了阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 20

在实施例 19 中，将四乙氧基硅烷的加入量改变为相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计为 320 重量份，除此之外，其余与实施例 19 同样地得到了阻气性涂覆剂和阻气性薄膜。

应予说明，该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/50，层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）的重量比（层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量）为 0.16。用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 21

在实施例 1 中，将 A 液与 B 液按重量比 2/1 的比例混合的溶液用冲击型高压分散装置（（株）スギノマシン制，HJP-25030）进行微分散化处理，得到含有聚乙烯醇 4.4 重量%和层状硅酸盐 1.1 重量%的微分散溶液。向该微分散溶液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂，将 pH 值调整至 2.6。加入平均分子量 400 万的聚乙二醇，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份为 1 重量份。向该经过 pH 调整的、

加入了聚乙二醇的微分散溶液中加入四乙氧基硅烷，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计，为 300 重量份，在室温下搅拌 2 小时，进行四乙氧基硅烷的水解，除此之外，其余与实施例 1 同样地得到阻气性涂覆剂。得到的阻气性涂覆剂的 pH 值为 2.8。

应予说明，该阻气性涂覆剂中的聚乙烯醇/层状硅酸盐的重量比为 100/25，层状硅酸盐相对于源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）的重量比（层状硅酸盐/源自烷氧基硅烷的硅量）为 0.08。

使用得到的阻气性涂覆剂，与实施例 1 同样地涂布到事先涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上，使干燥后的气体阻透层的厚度达到 $2.0\ \mu\text{m}$ ，在 100°C 下进行热风干燥，得到涂覆薄膜。

然后，对得到的涂覆薄膜在相对湿度 80% RH、 40°C 下进行 4 天的老化处理，得到了阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

实施例 22

使用实施例 19 中得到的阻气性涂覆剂，与实施例 1 同样地涂布到事先涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上，使干燥后的气体阻透层的厚度达到 $1.0\ \mu\text{m}$ ，除此之外，其余与实施例 19 同样地得到阻气性薄膜。

用 FE-TEM 和 EDS 分析上述得到的阻气性薄膜的气体阻透层，结果可以确认，在层状硅酸盐的层间存在烷氧基硅烷和/或其水解产物。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

比较例 1

向实施例 1 的 A 液中加入珠状的氢离子化的强酸性离子交换树脂和四乙氧基硅烷，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计，为 127 重量份，在室温下搅拌，进

行四乙氧基硅烷的水解，直至形成均一相。然后，过滤除去离子交换树脂和尘埃等异物，得到了阻气性涂覆剂。得到的阻气性涂覆剂为透明的液体，pH 值为 4.2。使用该阻气性涂覆剂，与实施例 1 同样地得到阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

比较例 2

将实施例 1 中得到的含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液与实施例 1 同样地涂布到事先涂布有锚固涂层剂的双轴拉伸聚丙烯薄膜的锚固涂层上，使干燥后的气体阻透层的厚度达到 2.0 μm ，在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行热风干燥，除此之外，与实施例 1 同样地得到阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

比较例 3

向四乙氧基硅烷 100 重量份中加入 1N 盐酸 40 重量份，在室温下搅拌，使四乙氧基硅烷水解，得到了四乙氧基硅烷水解溶液。将该四乙氧基硅烷水解溶液加入到实施例 1 中得到的含有聚乙烯醇和层状硅酸盐的微分散溶液中，其加入量相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计，为 127 重量份，得到由聚乙烯醇、层状硅酸盐和四乙氧基硅烷构成的混合溶液。使用该混合溶液，与实施例 1 同样地得到阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 1 中。

比较例 4

在实施例 1 中，将四乙氧基硅烷的加入量改变为相对于聚乙烯醇 100 重量份，按源自烷氧基硅烷的硅量（按 SiO_2 换算）计为 530 重量份，当在室温下搅拌，进行四乙氧基硅烷的水解时，产生析出物，得不到阻气性涂覆剂。

表 1

实施例	氧透过率Q (ml/m ² ·day·atm)	$2.5 / (\gamma / 90 + \alpha)$ (ml/m ² ·day·atm)	R _g (μm)	d _{ND} (nm)	d _{IP} (nm)
实施例1	0.2	1.1	1.8	5.9	6.4
实施例2	0.8	1.1	1.9	5.9	6.1
实施例3	1.1	1.1	2.3	6.0	6.0
实施例4	0.9	1.1	1.9	6.0	6.0
实施例5	1.0	1.1	1.9	6.1	6.2
实施例6	1.0	1.1	1.9	6.1	6.1
实施例7	0.1	1.1	1.7	5.6	6.5
实施例8	0.8	1.1	2.1	5.8	6.4
实施例9	0.2	1.1	1.8	5.8	6.4
实施例10	0.2	1.1	1.8	5.6	6.6
实施例11	0.4	1.1	1.8	5.7	6.3
实施例12	0.4	1.1	1.8	5.7	6.2
实施例13	0.1	1.2	1.7	5.6	6.4
实施例14	0.3	1.1	1.8	5.9	6.4
实施例15	0.2	1.1	1.8	5.5	6.3
实施例16	0.3	1.1	1.9	6.0	6.3
实施例17	0.1	1.1	1.8	5.5	6.4
实施例18	0.1	1.1	1.8	5.5	6.4
实施例19	0.2	1.1	1.7	5.3	6.1
实施例20	0.2	1.1	1.7	5.6	6.3
实施例21	1.1	1.1	1.9	6.0	6.0
实施例22	0.3	2.0	1.8	5.3	6.1
比较例1	1.0	1.1	3.3	检测不到*	6.0
比较例2	4.0	1.1	3.2	检测不到*	检测不到*
比较例3	6.2	1.1	2.8	7.8	8.2

* : 在10 nm以下的峰位置检测不到。

实施例 23

在实施例 1 中得到的阻气性薄膜的气体阻透层上, 涂布干式积层用粘结剂(东洋毛-トン公司制, TM329/CAT-8B = 1 重量份/1 重量份, 用醋酸乙酯溶剂调整, 使不挥发成分为 10 重量%), 使干燥重量为 2 g/m^2 , 在 90°C 下干燥 2 分钟后, 在该干式积层用粘结剂面上积层 $40 \mu\text{m}$ 的未拉伸聚乙烯薄膜, 由此得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 24

除了使用实施例 2 中得到的阻气性薄膜之外, 其余与实施例 23 同样地进行, 得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 25

除了使用实施例 3 中得到的阻气性薄膜之外, 其余与实施例 23 同样地进行, 得到层压有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 26

除了使用实施例 4 中得到的阻气性薄膜之外, 与实施例 23 同样地进行, 得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 27

除了使用实施例 5 中得到的阻气性薄膜之外, 与实施例 23 同样地进行, 得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 28

除了使用实施例 6 中得到的阻气性薄膜之外, 其余与实施例 23

同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 29

除了使用实施例 7 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 30

除了使用实施例 8 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 31

除了使用实施例 9 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 32

除了使用实施例 10 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 33

除了使用实施例 11 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 34

除了使用实施例 12 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 35

除了使用实施例 13 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 36

除了使用实施例 14 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 37

除了使用实施例 15 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地进行，得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 38

除了使用实施例 16 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 39

除了使用实施例 17 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 40

除了使用实施例 18 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 41

除了使用实施例 19 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 42

除了使用实施例 20 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 43

除了使用实施例 21 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

实施例 44

除了使用实施例 22 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

比较例 5

除了使用比较例 1 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

比较例 6

除了使用比较例 2 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

比较例 7

除了使用比较例 3 中得到的阻气性薄膜之外，其余与实施例 23 同样地进行，得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

参考例 1

在 22 μm 的偏氯乙烯涂层 OPP 薄膜（ダイセル化学工业制，セネシ KOP，品名：HB60）的偏氯乙烯涂层上，与实施例 23 同样地涂布干式积层用粘结剂，使其干燥，在该粘结剂面上积层 40 μm 的未拉伸聚乙烯薄膜，由此得到积层有未拉伸聚乙烯薄膜的阻气性薄膜。

得到的阻气性薄膜的测定结果示于表 2 中。

表 2

实施例	热水处理后的 氧透过率 (ml/m ² ·day·atm)	$100 / (\gamma / 90 + \alpha)$ (ml/m ² ·day·atm)	d _{ND} (nm)	d _{IP} (nm)
实施例23	8	37	5.9	6.4
实施例24	13	37	5.9	6.1
实施例25	20	37	6.0	6.0
实施例26	15	37	6.0	6.0
实施例27	20	37	6.1	6.2
实施例28	20	37	6.1	6.1
实施例29	5	37	5.6	6.5
实施例30	10	37	5.8	6.4
实施例31	7	37	5.8	6.4
实施例32	5	37	5.6	6.6
实施例33	6	37	5.7	6.3
实施例34	6	37	5.7	6.2
实施例35	5	38	5.6	6.4
实施例36	8	38	5.9	6.4
实施例37	3	37	5.5	6.3
实施例38	25	37	6.0	6.3
实施例39	3	37	5.5	6.4
实施例40	3	37	5.5	6.4
实施例41	1	37	5.3	6.1
实施例42	9	37	5.6	6.3
实施例43	21	37	6.0	6.0
实施例44	2	59	5.3	6.1
比较例5	200	37	检测 不到*	6.0
比较例6	500	37	检测 不到*	检测 不到*
比较例7	90	37	7.8	8.2
参考例1	5	37	—	—

*：在10 nm以下的峰位置检测不到。



图 1

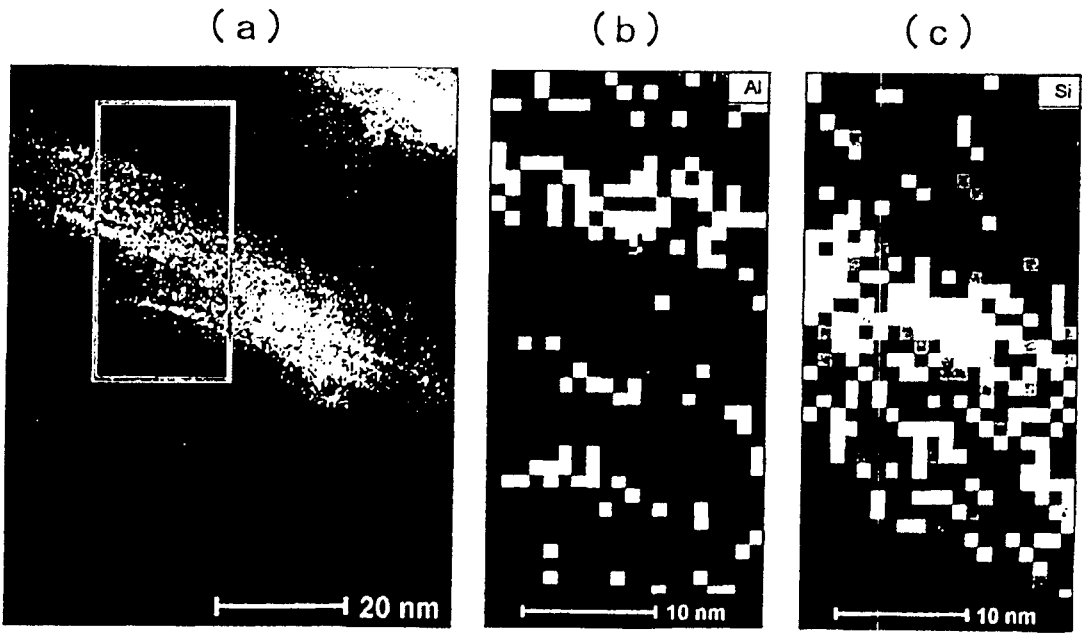


图 2