



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103222.3

[51] Int.Cl⁵

B65D 65 / 40

[43] 公开日 1991 年 11 月 27 日

[22] 申请日 91.4.20

[30] 优先权

[32] 90.4.20 [33] US [31] 513,354

[32] 90.4.20 [33] US [31] 513,302

[71] 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 格杰翁·I·迪克

斯科特·C·杰克逊

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 齐曾度

B32B 27 / 00 B32B 33 / 00

说明书页数: 39 附图页数: 1

[54] 发明名称 用于包装的隔离材料

[57] 摘要

公开了一种改进和聚合基层上的氧化硅涂层,它改进了隔离性能。一种改进是在 SiO_2 中掺入一种或多种一定量的金属。另一种改进包括了第一种,在基层上形成 SiO ,接着形成 SiO_2 涂层。另一种改进是组合的 $\text{SiO} / \text{SiO}_2$ 涂层,并在 SiO_2 层中掺入一定量的金属掺杂物。

<16>

1、一种具有优良隔离性能的结构，包括：

a、一层聚合基层，和

b、在二氧化硅透明涂层中至少掺入一种金属，该金属从下面一组金属中选出，即：锑、铝、铬、钴、铜、铟、铁、铅、锰、锡、钛、钨、锌、锆、所述涂层和包含在所述涂层中的金属掺杂物的量所提供的透过所述涂覆结构的透氧率最多约为5毫升/米²、日、大气压。

2、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，所述金属掺杂物的量适于提供所述透明涂层的透氧值最多约为 3000×10^{-6} 毫升/日、米²、大气压。

3、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，所述透明涂层的厚度约为20—500毫微米。

4、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，在二氧化硅透明涂层中掺入一种金属，该金属从下面一组金属中选出：铜、铬、锰、锡、锌。

5、按照权利要求4所述的结构，其特征在于，所述金属是铜。

6、按照权利要求4所述的结构，其特征在于，所述金属是锡。

7、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，所述掺杂物金属的量足够的少，所述透明涂层的光学密度使在550毫微米厚时的光透射度至少为70%。

8、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，按单质金属计算的掺杂金属量约是透明涂层重量的0.5—30%左右。

9、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，聚合基层具有光滑的表面，其粗糙度的平均高度小于50毫微米左右。

10、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，所述聚合基层是聚脂或酰胺膜。

11、按照权利要求10所述的结构，其特征在于，所述的聚脂是聚对苯二甲酸乙脂。

12、按照权利要求1所述的结构，其特征在于，SiO层处在所述聚合基层和所述二氧化硅涂层之间。

13、一种具有优良隔离性能的结构，包括：

a、一层聚合基层，和

b、掺入硼酸锂的二氧化硅透明层，其掺入量适于提供透过该涂层结构的透氧率最多为5毫升/日·米²·大气压左右。

14、使聚合基层具有隔离性能的方法，包括下述步骤：

a、选择聚合基层；和

b、把一层透明涂层直接或间接地真空沉积于所述聚合基层上，所述透明基层由二氧化硅和至少一种金属而制成，这种金属从下面金属组中选出，即锑、铝、铬、钴、铜、铟、铁、铅、锰、锡、钛、钨、锌和锆，其特征在于所述透明涂层的量和其中所含的金属量适于提供的透氧率最多为5毫升/日·米²·大气压左右。

15、一种多层结构包括一层聚酯或酰胺聚合基层，一层真空沉积到所述基层上的厚为10—75毫微米的SiO层，和一层真空沉积于所述SiO层上的至少为20毫微米厚的SiO₂层。

16、按照权利要求15所述的多层结构，其特征在于所述SiO层中的氧与硅的原子比为0.6：1至1.4：1。

17、按照权利要求15所述的多层结构，其特征在于所述SiO₂层含有有效的掺杂物量，以改善所述多层结构的蒸馏隔离性能。

18、按照权利要求17所述的多层结构，其特征在于所述的掺杂物选自下面一组金属中的一种金属材料。即钛、锆、铪、铝、镓、铅、钨、铜、锡、铬、铁、锰、铈、钴、钡和镁，及其混合物，且其在所述 SiO_2 层中的含量是该层总重的0.5%—30%左右。

19、按照权利要求15所述的多层结构，其透氧率小于7毫升/米²·日·大气压。

20、按照权利要求19所述的多层结构，其特征不在于所述的透氧率是蒸馏前或蒸馏后的。

21、按照权利要求15所述的多层结构是一种薄膜形式。

22、按照权利要求15的多层结构是容器形的。

23、一种由聚酯或酰胺聚合物的树脂基层构成一种隔离结构的方法，包括在所述的容器上真空沉积一层厚为10—75毫微米的 SiO 层，在该 SiO 层上真空沉积一层至少为20毫微米厚的 SiO_2 层，所得到的多层结构的透氧率小于7毫升/米²·日·大气压左右。

24、按照权利要求23的方法，其特征在于金属掺杂物与真空沉积的所述 SiO_2 层一起被真空沉积，以便在所述 SiO_2 层中掺入有效量的金属掺杂物，从而提供所述结构的蒸馏后的透氧率。

用于包装的隔离材料

本发明涉及一种改善对于氧气和其它物质的隔离性能的聚合薄膜。

柔性聚合物薄膜已被广泛用于食品、电子和药品的包装，在许多应用中都希望对氧气和/或水蒸气具有良好的隔离作用。然而，绝大多数以隔离树脂为基础的聚合物，如乙烯乙烯醇共聚物("EVOH")或聚偏二氯乙烯("PVDC")，虽然对氧气或潮气有良好的隔离性能，但仅仅是在理想的环境下如此。虽然乙烯乙烯醇共聚物可能具有极好的氧气隔离特性，但在较高的湿度下其隔离性能将降低。因此这种材料不能在水蒸汽含量高的场合中广泛使用，如不能包装潮湿食品。聚偏二氯乙烯具有良好的隔潮隔氧性能，但因其具有不希望的黄色，而且回收困难，所以对于许多领域也不适用。另外推荐的一些氧气和蒸气隔离物的替代物包括铝箔和铝金属膜叠层。虽然这些物质具有良好的隔离性能，但它们完全不透明且不能回收，此外这些物质根本不能用作肯定要放入微波炉中的那类食品的包装。

美国专利US3442686公开了一种多层结构，其柔性透明包装膜具有良好的隔离气体和液体的性能。这种结构包括一层柔性透明的有机聚合物基膜，这种基膜上有粘的、透明的、高柔性不透气的、防潮的、连续透明的无机材料涂层，和一种可密封的、柔性的、透明的有机聚合材料的上涂层。透明涂层夹在基膜与上涂层之间。所公开的优选基膜包括聚酯膜，如与Mylar[®]有关的热凝固聚脂膜；优

选的透明涂层是硅的氧化物和铝，其厚度为0.02至2微米(20至2000毫微米)。所述的硅的氧化物是一氧化硅和二氧化硅，借助真空沉积在基膜上形成透明涂层。所公开的可密封上涂层可以是聚乙烯和亚乙烯基二氯/丙烯腈共聚物。

众所周知， SiO 的隔离性能比 SiO_2 要好，但遗憾的是 SiO 比 SiO_2 要贵的多。而且为了发挥其良好的隔离性能就需要一定的厚度，这样将使这种包装带上由于 SiO 的存在而产生的黄色。

然而，自从美国专利US3442686在1969年公开以来，最终已被制成一种商业产品(在日本)。为制成包装薄膜，这种产品包括一层夹在两层聚对苯二甲酸乙酯(PET)膜之间的 SiO 透明层，和一层铸型聚烯烃上涂层。其中一种产品的 SiO 层厚度为2000埃(200毫微米)。另一种产品包括叠层，其中具有两层重叠的 SiO 层，每一层厚度为1200埃(120毫微米)，总的有效 SiO 层厚度为2400埃(240毫微米)。但这些产品存在着两个问题，一个问题是：该产品具有明显的黄色，这是由包容在厚度层中的 SiO 层所产生的，即 SiO 具有黄色，随着厚度增加黄色加深。可以肯定，在氧气中靠涂层的蒸气沉积可以使 SiO 涂层的黄色减弱，籍此使 SiO 相当于 $\text{SiO}_{1.5}$ 。第二个问题：构成这种商业产品的包装膜具有成本高的缺点，这是由于为满足所需要的隔离性能，在包装膜中采用了较厚且较贵的 SiO 。然而为了声誉，据称这些包装膜能经得住125℃的蒸馏而不夹失其隔离性。

为了得到无色的包装，同时也由于经济原因，人们经过努力用 SiO_2 涂层代替 SiO 。在一定程度上，通过增加厚度可以改善 SiO 的隔离性。但由于增加厚度将降低其柔性，因而限制了研究工作的开展。

美国专利US4702963公开了一种包装膜，其中首先将一层粘附

层真空沉积于一层柔性聚合物基层上，而后通过隔离层的真空沉积使包装膜具有隔离性能。粘附层最好由Cr构成，Cr和SiO的共沉积混合物亦在其中，其中SiO的重量至少占Cr重量的20%。隔离层最好是SiO和SiO₂，若采用SiO₂可与透明调节剂混合，如与镁、钡、钙的氧化物或与碱土金属氟化物(如MgF₂)混合。透明调节剂可改变整个涂层的颜色。例如，为生产一种淡黄颜色外观的涂层，公开了一种Cr/SiO复合膜；而一种中灰色外观则是由透明调节剂与SiO₂的混合物所产生的。所述例子中的特定粘附/隔离层结构基本以Cr作为粘附层，以SiO或SiO₂作为隔离层。象钼—铬合金、钽、钼及铬氧化物一样，硅铝铅玻璃也可作为粘附层。在一些实施例中，SiO₂层可与调节剂混合。在表4中，为大大减小光的透射性公开了粘附层厚度的微小变化。此外其蒸馏性能由模拟试验确定，其中氧化硅层的粘附性是指蒸馏后的、但其多层结构并无任何隔离性能。该专利的研究没有获得商业化的成就。

日本专利申请60—244540公开了一种叠层结构，包括一层在塑料膜表面形成的透明薄层，可从金属、金属氧化物或玻璃中选出一一种或多种材料利用干燥喷镀法制成这种薄层。这种叠层结构具有良好的隔离特性。适用的金属包括：铝、硅、铁、金、银、铜、铬、镍、锡、钛、镁；适用的氧化物可以是这些金属的氧化物（如氧化硅，即可以是一氧化硅和二氧化硅的混合物）和玻璃。可以进行混合蒸发或多层蒸发。

日本专利申请61—47244中公开了一种塑料膜或片的叠层，通过对一种或多种材料的干燥喷镀在这种叠层的表面上形成一层透明薄层，所述材料可以选自金属、金属氧化物和玻璃。适用的金属包

括铝、硅、钛、锡、铁、金、银、铜、铬、镍、镁等。氧化物是这些金属的氧化物。可在混合状态下蒸发这些金属和金属氧化物以形成一层，或蒸发形成多层结构。

美国专利US4528234公开了一种透明叠层，包括一种透明塑料树脂膜基层，至少以一种金属如铝、锡、铁、锌或镁经真空沉积在该基层上形成一层薄的透明层，并用叠加的方法在这层金属层上形成一层含有羧基的聚烯烃层(如离聚物)。可任选塑料膜的一边或两边设置一氧化硅或氧化钛的附加层，氧气和潮气的隔离得以改善。

日本专利申请62-158677公开了一种透明叠层包装材料，其中叠层结构的中间层是一层薄的单一的或混合的金属氧化物层。该叠层对于气态氧和水蒸气具有极好的隔离性。氧化硅和氧化铝—氧化硅混合物是有效的。

日本专利申请62-156943公开了基于多层气隔膜或片上的蒸气沉积层结构，它具有两层或多层金属或金属化合物的蒸气沉积层，这种沉积层在多层合成树脂膜或片的一个或多个叠层的内表面上形成，且具有良好的气隔性。适用的金属包括铝、锌、铜、铂、铟、钛、金、银和硅，适用的金属化合物是氧化硅。

Chahroudi在真空镀膜机协会年度技术会议上发表的论文"由电子束镀膜机制成的透明隔离物"中公开了一氧化硅和二氧化硅的隔离物，镁、钙、钡、硼、铝、铟、锗、锡、锌、钛、锆、铈的氧化物和 MgF_2 也作为硅的调节剂或替代物被公开。

Sakamaki的"二氧化硅蒸气涂层"中公开了具有隔离特性的膜，包括一层陶瓷薄层，如X氧化硅(SiO_x)，特别是硅的氧化物。

美国专利US3522080公开了一种硬化合成材料(如漆膜)表面的

方法，包括将多层氧化硅(由二氧化硅得到的X氧化硅)蒸气沉积于所述表面上。这种氧化硅可含有1.5至5百分比的铬、锌、锆或铈的氧化物。

英国专利GB2197881公开了一种由无机涂层形成的热塑聚脂树脂制成的耐热容器，所述无机涂层由聚脂树脂表面的硅化合物或含有硅化合物的金属化合物组成。这种无机涂层可从胶体聚硅氧烷化合物中得到，这种涂层材料还可含有添加剂，如无机填料，二氧化钛、硅酸锆、一氧化铜、镍、氧化锰、矾土。

本发明提供改进的硅的氧化物为基础的隔离层。在本发明的一个实施例中，提供了一种具有优良隔离性能的结构，该结构由一层聚合基层和一层透明的二氧化硅涂层组成。至少在二氧化硅中掺入一种从下述金属组中选出的一种金属，即：铈、铝、铬、钴、铜、镉、铁、铅、锰、锡、钛、钨、锌、锆，涂层及其所含的金属掺杂物的量所提供的透过涂覆膜结构的透氧值最多约为5毫升/日一米²一大气压。优选的金属掺杂物的量应足以使透过涂层的透氧值最多为 3000×10^{-6} 毫升-毫米/日一米²一大气压左右。其结构可以是一层薄膜也可以是一层或多层的多层结构。

本发明还提供一种使聚合层具有隔离特性的方法，包括下述步骤：选择一种聚合基层，在该基层上真空沉积一层透明涂层，该涂层由二氧化硅和至少一种从下述金属组中选出的金属构成，即：铈、铝、铬、钴、铜、镉、铁、铅、锰、锡、钛、钨、锌、锆，其中透明涂层的量和其中所含的金属量应适于使透过薄膜结构的透氧值最多的5毫升/日-米²-大气压左右。

在本发明的另一个实施例中，一种多层结构包括酰胺或聚脂树

脂树脂基层，在基层上分别顺序真空沉积出一层薄的SiO层和一层较厚的SiO₂层。基层上SiO层的厚度最好约为10至75毫微米(约为100至750埃)，在SiO层沉积的SiO₂层厚度最好至少为20毫微米左右(200埃)这些隔离层的厚度根据所需的隔离性能加以选择。较薄的SiO层实际上不能提供隔离性能，其黄色几乎不可见或完全看不出。对各种厚度的SiO₂而言，除去较厚的SiO₂层以外，实际上都没有明显的隔离特性。然而将这些层组合在一起所得的隔离特性比各单层总的隔离性要好。

在本发明的另一个实施例中，在上述实施例中的SiO₂层掺入一种从许多种金属材料中选出的掺杂物，这种掺杂物具有改善多层结构的蒸馏能力的作用，这种蒸馏能力是用隔离性能表示出的，而不是用只包括粘合试验的模拟蒸馏能力试验测出的。如果在上述第一个实施例中沒有SiO层，则掺杂物将改善SiO₂层的蒸馏前的隔离性能。由于在本发明中没有SiO衬层，所以掺杂物并没有明显影响蒸馏前的隔离性能。另外由于本发明该实施例中有掺杂物存在，使得这些性能趋于稳定，从而使这些性能保留在蒸馏后的多层结构中。

本发明的另一个实施例是一种方法，即通过顺序真空沉积制成前述的SiO和SiO₂的复合层，以聚脂聚合物或酰胺聚合物为树脂层制成隔离层的方法。

本发明还提供了一种相似的结构和方法，其中的掺杂物是硼酸锂。

附图用以说明本发明含有SiO和SiO₂复合层的各种实施例，且是本发明一段多层结构2的示意断面图。其中包括真空沉积有SiO层6的树脂基层4，真空沉积于SiO层上的SiO₂层8。对于本实施例而言，

最好在多层结构中有粘结塑料树脂的保护外层10。

本发明的隔离膜为聚合基层，如用指定的透明涂层直接或间接地涂覆于其上的薄膜。这种聚合基层为任一种具有适宜的物理特性和热特性的基层，这些特性能满足以后特殊包装的需要。最低要求是聚合基层具有足够的物理性能和热特性，以适应透明涂层的使用环境(对于这种使用环境的更详细的描述将在下面叙述)，且分级涂层应有足够的粘附力。当将 SiO_2 层涂覆于聚合基层上时，用作基层的物质应包括由下述酰胺制备的物质，优选非晶形和半晶体酰胺、聚醚、聚酮、聚脂醚和聚脂(包括聚碳酸脂)。如果直接将 SiO_2 涂覆于聚合基层上，则为与 SiO_2 层相匹配，应对基层进行选择以使其能经得住蒸馏并提供所需的隔离性。聚脂或酰胺聚合基层具有这种匹配性。

聚脂树脂包括：聚乙烯萘、聚碳酸脂多芳基化合物、最好是聚对苯二甲酸乙酯("PET")。所列举的半晶体酰胺包括聚己内酰胺(尼龙-6)和二羧酸和二胺的缩聚物，如聚亚己基己二酰胺(尼龙6.6)等。所列举的非晶形酰胺包括己二胺间苯二酰胺，己二胺间苯二酰胺/对苯二酰胺三元共聚物，其间苯/对苯部分之比为100/0至60/40，2, 2, 4, 2-4, 4-三甲基己二胺对苯二酰胺的混合物，具有间苯二酸或对苯二酸的己二胺和2-二甲基戊二胺的共聚物，或这些酸的混合物。在仲二胺如2-甲基二氨基戊烷被加入到生产可加工的非晶形聚合物中时，含有高量对苯二酸部分的己二胺间苯/对苯二苯二酰胺为基础的聚酰胺也特别有用。典型的一种基层(尤其是一种薄膜)已选定，并可任选热加工方式以提供形稳定性和热稳定性。

基层最好具有高表面平滑度。特别是当基层是聚苯二甲酸乙

脂时，基层应具有一个平滑度以使其不平度的平均高度小于50毫微米左右较好，最好小于10毫微米左右，该值可由WYKO公司 (Tuscon, AZ) TOPO-3D型的WYWOTM光学轮廓仪测出，由于大多数普通的PET膜中含有各种为改善其加工性能而必须添加的内防阻和润滑添加剂，因此其表面不平度相对而言比较大。而没有这类添加剂的定向PET膜则具有很光滑的表面，但通常这种薄膜加工时，如卷绕和重绕时，会产生严重的皱折。但可以通过仅对一个含选定的防阻剂的表面进行一定的处理，而留下另一个不处理且光滑的表面的方法来制备一种具有最佳平滑度的特殊薄膜。美国专利US3808027中对于至少在一层膜的一个表面使用一种添加剂进行了描述，所公开的内容在此将作参考。一种优选的市场上有售的基膜是Mylar[®]型薄膜，其表面不平度为2-7毫微米。可以肯定，这些具有这种优良平滑度的薄膜可以提供更好的将透明涂层粘到薄膜上的性能，从而在一定程度上改善了隔离性能和在蒸馏状态下的稳定性。最好将透明涂层涂在这种薄膜的光滑面上。

将SiO或SiO₂材料真空沉积于基层上以形成一层涂层是一种普通的方法，例如采用氧化硅的蒸发方法或阴极真空喷镀。这种蒸发方法可由热方法完成，如对氧化硅离子源的电阻加热、电子束加热或感应加热。这将使离子源蒸发，然后沉积于真空腔中的树脂基层上。在阴极真空喷镀过程中，情况可能是这样，即离子束和磁性约束等离子(磁控管)置换了氧化硅靶中的成份，被置换的成份沉积于树脂基层上或树脂基层的SiO层上。有时这些方法涉及蒸发沉积，而在描述这些方法时本文使用术语"真空沉积"，这是因为无论是蒸发方法还是阴极真空喷镀都是在真空中进行。如所期望的那样，改

变真空腔中的氧气背压即可控制SiO或SiO₂沉积层中氧和硅之比。

以连续的方式或间歇的方式将要涂覆的基层面积置于一个被抽成真空的腔室中。当这种树脂基层是薄膜形时，就不易采用仅在其一面涂覆沉积层而另一面不予沉积的处理方式。当这种树脂基层是容器时，可将整个容器置于真空腔中，这时这种树脂基层面向离子源的内外表面均将涂覆上真空沉积层，再将树脂基层重新放置，重复涂覆操作以涂覆该基层另外的表面，如相反的一面。美国专利US-4552791公开了一种系用SiO或其他氧化物（如氧化钛和氧化铝）涂覆容器的真空沉积装置，这种真空沉积装置可用于本发明实施例中。

在本发明的各实施例中，氧化硅(SiO或SiO₂)离子源和掺杂物离子源均可置于真空腔中，然后进行蒸发或阴极真空喷镀处理。从离子源中置换出氧化物和掺杂物，然后在树脂基层上形成所希望的涂层。这种涂层的厚度由下列因素确定，基层在腔室中停留的时间和/或在腔室中存在的氧化硅和掺杂物离子源的作用面积与腔室中基层面积之比，以及单位靶面上施加的能量。

将真空腔室抽至足够的真空度，以使氧化硅和掺杂物分子的平均自由通道足以使这些分子到达树脂基层上的透明层且最终沉积于其上。在本发明各实施例所描述的实验中所用的真空度通常在1至100微毛之间(760毛=1大气压)。所属领域的熟练人员对于确定的真空沉积方法，包括其操作条件，均清楚如何选择合适的真空度。

SiO₂—掺杂物层

在本发明该实施例中，掺杂的SiO₂玻璃层直接用于所述基层。当基层是薄膜时，SiO₂透明层应具有足够的厚度以充分改进基层的隔离性能，但不能厚到严重减低了基层的透光度或影响透明层的耐用性和柔韧性。典型的透明层厚度在20至500毫微

米左右是适宜的，这取决于个别透明成分的有效性。尽管对于一些组分来说所希望的厚度约在200至400毫微米之间，对于个别的有效组分来说，相当适宜的层厚是50至100毫微米，但优选的厚度约在50至350毫微米之间。

掺杂物的透明层可以二氧化硅为基础，在这层中这种透明物的实际化学计量很可能由 SiO_2 的标定氧—硅比2：1来确定，例如，由在真空沉积处理过程中可能出现的反应确定。二氧化硅和掺杂金属的离子源(或是以不同离子源，或象粉状、金属丝、或被玻璃化成一种石英玻璃)置于真空腔中，并靠电子束或电阻或感应加热炉加热蒸发，或借助阴极真空喷镀或靠离子束或磁离子源的活性真空阴极喷镀，以及类似的方法加热蒸发。二氧化硅和掺杂金属一起经冷凝形成所希望的涂层。

或者利用蒸发掺杂物和 SiO_2 的物理的或熔融的混合物的单一离子源，或者以从两种或更多种离子源中同时共同沉积掺杂物和 SiO_2 的方法，将掺杂物掺入 SiO_2 层。在上述两种情况下，其掺杂物可以是金属形式或氧化物，硅化物，硅酸盐，卤化物或碳酸盐及类似物。在采用单一离子源沉积时，沉积后的 SiO_2 层中的掺杂物的比例可以与离子源的成份不同。根据个别离子源成分及真空沉积的条件可以确定该比例，并可通过调整离子源的成分而调至所希望的比例。在另一种沉积方式中，涂层的组分可采用诱导耦合等离子(ICP)的原子吸收分析而确定，这是常用的分析方法。该方法基本分析出了在 SiO_2 中的单质金属。因此，在此公开的掺杂物的重量百分比是基于金属掺杂物的单质金属。这样不会变成 SiO_2 层的一部分的分解产品，即从碳酸盐分解出的 CO_2 不包括在该层的掺杂物重量百分比中。本

文所述的掺杂物的重量百分比只涉及 SiO_2 层的成份，其它说明除外。但是这些同样的重量百分比可以存在于一个(或多个)用于真空沉积的离子源中，如前所述，接着可根据所用的真空沉积条件而确定 SiO_2 层的最终成分。并且可调整离子源成份逐渐获得最终所希望的成份。常常是调整离子源的成份而获得所希望的多层结构的隔离特性，而不是为获得其掺杂物含量而分析 SiO_2 层。

如上所述，本发明二氧化硅涂层是被“掺杂的”，即至少与选定的金属组中的一种金属高浓度掺杂。在此所用的术语“掺杂”是描述相对高浓度金属的二氧化硅沉积，如在离子源中所测出的那样，典型的重量百分比为0.5至25左右，或在透明层本身中作为金属而测出的重量百分比约为0.5至30。

当氧化态金属驻留于 SiO_2 的涂层基体时，没有必要弄清楚这种金属或赋予其很好的定义。因此，如果将一种单质金属作为掺杂物的离子源，则被沉积的金属原子或微颗粒可以与基体的氧原子相互作用而产生部分或完整的氧化物。相反，如果采用金属氧化物或单质金属而沉积在透明基体中是没有必要的，同时也是不重要的。可见，无论是单质金属还是金属氧化物或其它一定的金属化合物，还是氧化态都适于用作本发明的掺杂金属离子源。当使用诸如“金属掺杂物”或类似术语时，这种可能性和等效性都包括在本发明的范围内。为金属掺杂物选择适当的离子源属于所属领域熟练人员的能力范围，且将根据相对价格和加工难易等因素来确定。在许多情况下，可优选金属氧化物或特别的单质金属。

适用于本发明的金属掺杂物包括，铈、铝、铬、钴、铜、镧、铁、铅、锰、锡、钛、钨、锌和锆。优选金属包括铬、锰、锌、最好是

铜和锡。当采用这些金属中的一种或多种时，透明涂层及整体结构同时得到很大改善。相对而言没有特别效果的金属是钙、钒、锂、镍、钼、金、锆、硒，硫也同样无效。奇怪的是这些元素与产生效果的金属元素处于周期表的同一区域，但区分这些金属之间的化学现象并不清楚。可以看出，构成本发明一部分的诸金属一般都在周期表第二列右侧，即在碱金属或碱土金属的右侧。

当把本发明所述诸金属中的某一种金属掺杂物用于二氧化硅层时，在隔离性能方面的改善是戏剧性的。薄膜隔离性能的一个常用测量标准是透氧率(缩写"OTR"，美国材料试验手册D-3985-88(1988))，表示为毫升/米²—日—大气压。一种普通的未处理的23微米厚的PET膜，其典型的OTR值为75至90；12微米厚的薄膜的典型OTR值为150至180；而300毫微米SiO₂涂层的增量将使OTR值减小到10至80左右。添加本发明的一种或多种金属，OTR值一般可减小到5以下。最好是将只有百分之一的铜加入SiO₂(以离子源计算)，则其OTR值可减小到0.5以下，而用5%至10%的铜可使OTR值小于0.3，如采用也是优选的锡OTR值也相似的小。

隔离性能的效果并不仅仅取决于加入金属的类型，还取决于透明层的厚度。总的透明层厚度的影响可由透氧值(缩写"OPV"，毫升—毫米/米²—日—大气压)而得出，该值可测定透明层的固有隔离性能。单独的SiO₂层的OPV值约为0.1或更高。本发明所述涂层的典型OPV值是 3×10^{-3} 或更低，最理想的情况是低至 1×10^{-4} 或更低。

一定膜或成份的OTR或OPV值与掺杂物浓度之间不是简单的线性关系。对每一种金属掺杂物而言，为获得明显的改善效果，似乎都有一个确定的最小的所需浓度，浓度范围随着金属的不同而改变，

但通常约在0.5至30重量百分比范围之内(按总透明层中的单质金属计算), 这个范围对本发明是有效的, 如采用较高的金属浓度, 其效果将降低或降低膜的光透性。

SiO/SiO₂组合层

根据本发明的该实施例, 首先将SiO涂层沉积于树脂基层上, 然后将SiO₂涂层沉积到SiO层上。在连续的工序中, 上述步是在若干连续真空腔室或在同一真空腔室中的若干连续真空沉积站中完成的, 用SiO₂靶代替SiO靶即可将同样的站用于成批生产中。

在SiO层中, SiO是主要的成份。对于美国专利US4702963, 当在其中使用SiO时, 则其粘接层需要Cr, 而本发明不需要Cr。但所需要的SiO并不一定是完整的一氧化硅, 因为SiO₂次要组分的存在可以由在有氧气的情况下进行真空沉积而得到, 或借助SiO₂作为SiO靶的次要组分而得到。在SiO层中的SiO₂稀释剂趋于消除任何可见的黄色, 这种黄色是由于厚度较大而产生的。在本发明中厚度在10至75毫微米范围以内。如果在上述范围内增加SiO层的厚度, 则黄色加重且格价要增加。但这些问题可通过在SiO层中组合SiO₂的次要组份或通过其它方法增加氧和硅的原子比得到基本解决。在SiO层中氧与硅之比以不超过1.4左右较好, 不超过1.25更好。氧与硅之比也可低于1:1, 如低至0.6:1, 在真空沉积处理过程中, 这种比率可以由采用硅作为离子源, 并使其与氧气发生反应而实现。因此新的SiO层的氧/硅之比可在0.6:1至1.40:1之间。在SiO层中过量的SiO₂或较高的氧组份将降低组合层的隔离性能。因为树脂基层与SiO和SiO₂层的厚度对于本实施例来说是重要的。优选的SiO层的厚度约为10至50毫微米。

本实施例中的 SiO_2 层的厚度一般不必大于500毫微米左右(5000埃), 优选厚度约为50至350毫微米(500至3500埃)。例如, 由于在真空沉积过程中可能出现的某些反应的影响使 SiO_2 层中的化学计量可能不是2:1的氧/硅比。

最好在 SiO_2 层中"掺杂"有效量的金属材料, 与现有的没有掺入掺杂物的隔离性能相比这种金属材料改进了蒸馏后层的隔离性能, 且基本稳定了隔离性能, 以致使其隔离性能在蒸馏时没有明显地降低。对于所需的隔离效用而言, 与 SiO_2 层组合的被掺杂的 SiO_2 层所取得的效果与同样的所有厚度的 SiO_2 等效, 但没有使用昂贵的 SiO_2 。可发现钛、锆、铪、铝、铟、铅、钨、铜、锡、铬、铁、锰、锑、钴、钼和镁或氧化物、卤化物, 例如氯化物和氟化物, 及碳酸盐中的一种或其与真空沉积的 SiO_2 层的混合物改善了该层的性能, 一般来说, 改进 SiO_2 层隔离性能的有效金属掺杂量在该层总重量的0.5%至30%左右的范围内, 优选该层重量的2%至15%, 这取决于所用的特定的掺杂物及所需的隔离结果。

所述掺杂物可按照上述方法掺入 SiO_2 层。

可以调整离子源的组份而得到所需的多层结构的隔离特性, 而不必为获得其掺杂量而对 SiO_2 进行分析。

尽管在 SiO_2 中含有掺杂物, 但本发明中该实施例的多层结构仍可用微波食品包装中, 因为在微波烘烤时, 这种材料对于到达食品中的微波能量没有明显的阻碍。

与美国专利US4702963公开的光透射结果相反, 本发明的多层结构具有高的光透射度。在优选方案中, 没有明显减低树脂基层的光透射度。甚至含有金属材料掺杂物的 SiO_2 层也可以是无色的, 且

首先是无色的，以致整个多层结构是无色的。

如前所述，金属掺杂物对多层结构隔离性能产生了影响，使其结构能耐蒸馏作用，如延长了处在一定压力下温度至少为125℃ 的沸水中的时间。

对改善后的隔离性能的一种度量被换算成通过多层结构的透氧量。

本发明该实施例的多层结构可获得的隔离性能的特征在于，在蒸馏前后，透氧率(OTR)最好小于7毫升/米²一日一大气压左右。在蒸馏前后优选的OTR约小于3毫升/米²一日一大气压。所述透氧量是在明尼阿波利斯的现代控制公司制造的"OX-TRAN1000"型机上测出，测试根据D3985-81美国材料试验标准进行。测试条件如下：温度30℃，相对湿度80%，100%(1大气压)氧，其结果以1M²多层结构为标准，检测时间为一天。检测采用的蒸馏过程包括：将多层结构件放入水槽中，以2.5个绝对压力的大气压，125℃温度，在水槽中将多层结构件热压处理30分钟，然后加热(30分钟)，冷却(15分钟)。

在食品包装中主要关心的另一种隔离性能是对水蒸气的隔离。本发明该实施例所述多层结构无论是蒸馏前还是蒸馏后，都具有低的水蒸气渗透性。本发明多层结构的水蒸气渗透量在相对湿度在90%-50%范围内时，小于5g/m²较好，小于3g/m²左右更好，所述值根据美国材料测试标准F-4249测定。

在本发明的全部实施例中，均可在SiO₂层上加上附加保护层(带或不带掺杂物)。可选择任一种塑料树脂作为保护层，将其粘到SiO₂层上或借助中间粘结层粘贴。所列举的保护层包括一层聚酯(用粘结剂粘到SiO₂层上)，酰胺、丙烯腈共聚物，聚偏二氯乙烯、聚

乙烯、聚丙烯、乙烯乙酸乙烯酯共聚物， 乙烯/丙烯或甲基丙烯酸共聚物和离聚物。 保护层可采用通常的方法将其附于 SiO_2 层上，如可任选粘合或热层压法或与中间粘合剂的挤压同时进行的挤压涂层中的一种。保护层也可以利用溶解或分散涂层附于 SiO_2 层上。如果厚度大于单层涂层可能实现的厚度，则要采用多层涂覆。保护层的厚度一般约为0.5至100微米。优选10至25微米(0.01至0.025微米)。实施例中的保护层是一层双轴定向PET薄膜(厚0.0234毫米)，并用共聚物酯结树脂层压到 SiO_2 层的暴露表面上，树脂可用Morton化学制品中的Adcote 506—40(2.7g/m²)，并用加热到120℃的挤压滚将该膜与叠层结构互相层压在一起。

本发明的薄膜和结构对于各种类型的包装都非常有用，从刚性到半刚性的使用包装薄膜的容器，对于氧气或其它物质的隔离性都是必要的。而对于特殊的用途将限定树脂基层的选择及其形状。对包装而言，其树脂基层是薄膜状，如厚度为10—150微米， 常为12—50微米，优选15—25微米，多层结构包装的高透光性及无色性，尤其是含有 SiO/SiO_2 的组合层的均为观察其中所包装的食品提供了一个良好的窗口，而这种包装的高隔离性对其中的食品起了极好的保护作用。

本发明各实施例如下所述(除作其它说明外， 其部分或百分比均按重量计算)：

实例1—136

将二氧化硅与掺杂材料混合，置入单炉折曲束离子源型的电子束蒸发器的炉中，这种类型的蒸发器由各生产厂家销售，其中包括Cherry Hill NJ的Derton真空装置。通过用电子束蒸发其混合物，

以这种混合物在23微米(规格92)的PET膜(Mylar[®]D型)较光滑表面上制成一层薄膜。不断调整加速器电压使其电子束扫过离子源炉中的材料以对炉中材料进行均匀侵蚀。调整阴极电流(然后是束电流)以得到高沉积率,从而产生约为 $1.3 \times 10^{-2} \text{Pa}$ (1×10^{-4} 托)的相对高的背压。这个背压不会高到引起电子束枪产生过早的电弧放电。沉积厚度由石英振荡晶体检测仪测定,如用纽约Plainview Veeco测量仪器股份有限公司生产的检测仪测定,薄膜(除非指明是另一型号的)平均表面不平度为2—7毫微米,涂层的OTR由"OX—Tran 100.0™"透氧装置测出,该装置由Minneapolis Minn的现代控制股份有限公司生产。表I中所有数据是在温度为30℃,相对湿为80%,在一个大气压下(约101kPa)100%氧的条件下测得的。结果在各表中以OTR(毫升/米²-日-大气压)表示,此外用该结果减去无涂层的(最小)隔离性,并用透明涂层的厚度除该结果,以OPV(毫升·毫米/米²-日-大气压)表示该结果。

表 I 中实例1—11的第一实例的结果说明了无二氧化硅沉积层的PET薄膜的隔离性能是很差的。

表 I

实例	掺杂物	厚度 (nm)	透氧率	透氧值 $\times 10^6$
C1	无	325	23.6	12054
C2	"	300	84.3	>100000
C3	"	301	76.4	>100000
C4	"	303	77.1	>100000
C5	"	314	7.1	2517
C6	"	315	62.1	>100000
C7	"	323	51.6	83026

C8	"	355	10.1	4238
C9b	"	—	161.5	—
C10b	"	—	72.4	—
C11b	"	—	28.1	—

a. 标注"C"的实例用作比较；

b. PET膜的表面粗糙度为26-33毫微米，厚度为12微米；

—表示未测量值。

在下面一系列实例，即表II，实例12-57，的结果中表示出许多金属掺杂物。这些掺杂物并不是本发明的一部分，虽然各别的上述金属掺杂物对隔离性能有所改进(如 MgF_2 、 MgO 、 BaO 以及在US4702963中公开的 CaO 都没有表现出足够的作用)，但经浓度范围检验，证明其中大多数掺杂物没有提供明显的改进。由于尚未完全清楚的原因，低水平的硼酸锂、 $Li_2B_4O_7$ 似乎是有效的，这被认为是包括在本发明范围内的。

表 II

实例	掺杂物	%	厚度nm	透氧率	透氧值 $\times 10^5$
C12	Ag	10	301	8.5	2944
C13	AgO	10	300	5.9	1944
C14	BaO	10	307	2.6	828
C15	"	30	315	7.7	2743
C16	B_2O_3	3	326	80.3	>100000
C17	"	10	213	77.2	>100000
C18	"	10	327	83.4	>100000
C19	$Ca(BO_2)_2$	10	290	74.7	>100000

C20	"	10	303	35.5	23832
C21	"	25	239	82.5	>100000
C22	"	50	230	73.2	>100000
C23	CaO	10	301	6.0	1985
C24	"	30	265	12.3	4042
C25	K ₂ O	10	308	27.0	14319
C26	Li	3	—	80.6	—
27	Li ₂ B ₄ O ₇	1	307	2.5	797
28	"	2	301	2.4	756
C29	"	7	301	41.5	34897
C30	LiF	1	301	30.1	17002
C31	"	4	300	50.4	68597
C32	MgCl ₂	2	301	51.7	78306
C33	"	10	246	19.0	6639
C34	"	10	246	23.3	8955
C35	MgF	1	303	20.6	9185
C36	"	2	299	1.1	320
C37	"	5	105	4.0	449
C38	"	5	201	2.2	455
C39	"	5	303	1.1	334
C40	"	10	297	1.1	328
C41	"	10	308	1.1	340
C42	"	15	306	2.2	713
C43	"	30	—	10.2	—

C44	MgO	5	304	1.9	602
C45	"	10	302	5.4	1766
C46	"	35	215	1.6	341
C47	"	35	306	1.6	486
C48	Na ₂ B ₄ O ₇	4	321	29.9	17889
C49	"	10	—	57.2	—
C50	"	10	265	66.0	>100000
C51	Na ₂ SO ₄	5	302	60.2	>100000
C52	"	20	304	70.3	>100000
C53	Na+Al ^a		301	73.1	>100000
C54	Mo	10	302	72.7	>100000
C55	Ni	10	299	55.8	>100000
C56	Si	10	304	3.3	1073
C57	"	20	307	1.5	463

a、可熔玻璃，精确组份不详

下面一系列实例，即表III，实例58—67，表示一定的金属化合物掺杂物 (AlF₃、CaCO₃、CuF₂、Ca₅Si和WO₂)，这些掺杂物仅在离子源浓度较高时才有效。可以肯定，这些材料的蒸发速率比SiO₂的低，这将导致薄膜中的实际浓度较低。此外还可以肯定的是，当足够的金属被沉积于透明层时，在隔离性能方面其结果仍表现出明显的改进。

表 III

实例	掺杂物	%	厚度nm	透氧率	透氧值×10 ⁶
C58	AlF ₃	2	302	19.5	8445
59	"	10	313	2.9	961

C60	$CuCO_3$				
	$Cu(OH)_2$	5	302	15.3	6038
61	$CuCO_3$	20	300	1.6	491
C62	CuF_2	5	273	9.8	3152
C63	Cu_5Si	5	308	78.9	>100000
64	"	20	302	1.9	588
65	"	20	302	0.9	275
C66	WO_3	5	286	79.9	>100000
67	WO_3	20	123	4.1	537

最后一系列实例，即IV，实例68—136，表明采用本发明金属掺杂物的结果。在有效浓度范围内的金属浓度使隔离性能明显改善。（在某些采用铜的实例中，金属以丝状加入离子源材料中，在其它实例中，是粉末状。可以看出其结果差异不大。）

表 IV

实例	掺杂物	%	厚度nm	透氧率	透氧值 $\times 10^6$
68	Al	2	303	1.9	595
69	"	10	303	1.3	403
70	"	10	311	1.6	494
71	"	15	312	4.5	1496
C72a	"	30	321	14.3	5875

73	Co	10	214	0.9	196
74	Cr	10	303	1.3	408
75	"	20	302	1.9	603
76	"	30	300	0.7	207
77	"	30	302	1.3	387
C78	Cu	1	300	8.1	2793
C79a	"	1	300	124.0	>100000
80	"	1	301	0.5	160
81	"	2	26	3.7	102
82	"	2	52	4.9	276
83	"	2	301	0.7	198
84	"	3	303	4.1	1334
85b	"	5	—	0.7	—
C86	"	5	28	11.4	388
87	"	5	51	2.1	109
88	"	5	100	0.9	90
89	"	5	301	0.5	160
90	"	5	301	1.0	308
91	"	5	303	0.3	80
92C	"	5	305	2.6	829
93d	"	5	300	2.5	770
94e	"	5	295	2.2	658
C95f	"	5	300	7.6	2428
96g	"	5	298	5.1	1712

97h	"	5	300	0.9	271
98h	"	5	302	1.8	567
99i	"	5	301	1.5	527
100	"	5	301	0.9	289
C101		5	303	60.3	>100000
C102	"	10	26	7.6	225
103	"	10	28	2.9	84
104	"	10	51	2.9	155
105	"	10	102	3.3	360
106	"	10	117	2.1	257
107	"	10	301	0.3	94
108	"	10	301	0.5	155
109	"	15	100	1.3	136
110	"	20	301	2.3	726
111	"	30	300	0.6	188
C112	Cu, B ^K	5	302	74.1	>100000
113	Cu(NO ₃) ₂	5	253	3.5	933
114	Fe	5	302	1.4	421
115	"	10	304	3.6	1174
116	In	5	302	1.6	509
117	"	20	309	1.5	476
118	Mn	10	302	0.6	189
119	Pb	10	330	1.5	497
120	"	20	309	1.7	526

121	Sb	5	190	5.8	1093
122	Sn	5	302	1.2	358
123	"	5	304	1.1	335
124j	"	5	130	1.6	256(估算)
125	"	10	150	3.3	524
126	"	20	303	1.0	296
127	"	30	54	6.2	373
C128a	"	30	54	146.8	>100000
C129	3/6不锈钢	10	305	5.3	1767
130	TiO ₂	10	300	3.8	1200
131	Zn	10	65	6.2	448
132	"	10	257	1.4	375
133	"	10	296	5.9	1913
134	"	20	304	2.2	688
135	ZnO	10	308	1.8	555
136	{Zn	5}	301	3.9	1262
	{Cu	2}			

a、边界实例，其结果是离散的；

b、"Melinex442型"PET膜表面粗糙度10—18毫微米，涂层厚度未测；

c、表面粗糙度为10—18毫微米，厚14微米的PET膜；

d、表面粗糙度为26—33毫微米，厚12微米的PET膜；

f、表面粗糙度为41—49毫微米，厚12微米的聚酯薄膜；

g、用共聚酯粘结膜将涂覆膜叠压于12微米厚的未涂覆的PET层

上;

h、用共聚酯粘结膜将涂覆膜叠压于具有热封聚酯共聚物涂层的PET层上;

i、用共聚酯结膜将涂覆压到涂有PVDC(聚偏二氯乙烯)的PET层上;

j、具有30毫微米厚的SiO₂衬层的聚(乙烯-2,6-萘二羧酸)基膜;

k、含有Cu和B的可熔硅玻璃;

l、18%的Cr、11%Ni, 2.5%Mo, <0.1%的C, 其余为Fe。

实例137—175

以上实例中所举例的掺杂物的量是在蒸发炉离子源中的量。对于一些试样来说, 其实际存在于透明层中的量是由原子吸收而单独测定的。精确称出2—2.5克试样, 用浓硫酸烧焦, 然后加入浓硝酸(王水)和浓氢氟酸溶解并加热, 将溶液稀释到100mL, 并利用应用研究室34000同步电感耦合等离子分析仪或Perkin Elmer6500(顺序的)电感耦合等离子分析仪进行分析, 假设掺杂物是单质金属, 基体是SiO₂(分子量为60)计算出元素的量。结果见表V。

表 V

实例	掺杂物	厚度nm	离子源%	涂层%
C137	Ag	303	10.0	0.1
C138	B ₂ O ₃	300	10.0	0.7
C139	Mg F ₂	302	5.0	0.6
C140	"	301	10.0	1.0
C141	Mo	301	10.0	13.4

C142	$\text{Na}_2\text{B}_7\text{O}_{14}$	302	10.0	{2.1Na} {1.3B }
C143	Ni	300	10.0	16.3
144	Al	302	5.0	3.8
145	"	312	10.0	4.0
146	"	303	10.0	<1.8
147	Fe	298	5.0	7.4
148	"	304	10.0	13.5
149	Cr	301	2.0	3.2
150	"	301	5.0	8.8
151	"	298	5.0	7.7
152	"	304	10.0	14.6
153	"	301	10.0	14.1
154	Cu	147	5.0	10.5
155	"	299	5.0	0.0
156	"	300	5.0	1.5
157	"	307	5.0	8.7
158	"	310	5.0	7.4
159	"	152	10.0	15.8
160	"	299	10.0	8.7
161	"	303	10.0	6.2
162	"	305	10.0	21.2
163	"	276	10.0	17.1
164	"	301	20.0	30.2

165	"	153	20.0	29.8
166	Mn	302	10.0	12.9
167	Sn	301	2.0	8.8
168	"	152	5.0	12.2
169	"	304	5.0	24.3
170	"	302	5.0	17.5
171	"	301	5.0	12.0
172	"	271	5.0	8.8
173	"	153	10.0	14.6
174	"	306	10.0	24.7
175	"	285	10.0	26.4

在分析时所产生的涂层组份相当大的离散被认为是：由于在原子吸收技术中含有若干不准确的离子源以及采用实验蒸气法而造成的。这种蒸气法使用了各种组份的粉末状混合物，它可能比希望的再生成要少，但可能获得的相应关系表明带有计算误差的各种实际涂覆成分。有关包含于本发明的所有金属的结果表明：涂层中掺杂物的浓度比离子源的要高，但铝和银可能除外。这些趋势被认为涉及到与二氧化硅相比较的各种金属的有关蒸气压力。特别是在透明层中铜或各种铬的量是离子源中的1.4—1.5倍；涂层中锡的量是离子源的2.4—2.5倍。金属化合物掺杂物，如某些金属氧化物，可能会表现出与单质金属不同的相关性，这些氧化物的蒸发压力较单质金属更低。这些现象也许可以解释表III中诸实例的情况，其中为了有效，均要求离子源中的浓度较高。然而，蒸气压力的差异不能解释象镍或钼这类金属的失效性，这些金属在涂层中的含量与铜等

金属的含量相当。

实例176—209

表VI中的实例表明增加掺杂物的量对薄膜可见光透射度的影响, 该膜是预先根据实例1--136的步骤用成批的"钟罩"法制备的。其可见光吸收率(以其计算透射度)是采用Hewlett—Rackard 8452A二极管排列紫外线分光光度计测出的, 带宽2毫微米, 波长可再现性 ± 0.05 毫微米, 吸收率单位的稳定性 <0.002 。该装置不必扫描即可同时测定所有的紫外线及可见光吸收率光谱。用空气作为基点定义其吸收率为零。对于每一种吸收率光谱为360—740毫微米的薄膜进行测量, 并将其储存到磁盘上。分析吸收率为400—550毫微米范围内的薄膜可知, 百分比透射度随着掺杂物量的增加而减少, 优选的膜是那些在550毫微米厚时百分比透射度至少保持在70%左右。优选的铁, 铬和锡对于光透射度的损失极小, 就此而言铁特别适用, 它实际上提高了光的透射性。

实例	掺杂物	表 VI		百分比透射度%	
		%	厚度nm	400nm	550nm
C176	无涂层			85.01	88.71
C177a	无涂层			69.25	77.34
C178	无	—	323	81.85	83.18
C179	"		303	75.68	83.56
C180	MgF ₂	5	201	88.10	88.10
181	"	5	306	86.98	90.19
182	"	10	301	86.90	92.17
C183b	SF ₆	5	306	86.60	87.70
184	Al	5	304	76.21	80.91

185	"	15	312	38. 90	75. 86
186	"	30	321	1. 45	28. 86
187	Cr	5	304	84. 96	88. 73
188	"	10	152	82. 45	82. 42
189	"	10	303	85. 62	90. 07
190	"	20	76	81. 16	83. 67
191	"	20	153	70. 89	78. 76
192	"	20	302	12. 30	31. 62
193	Cu	5	300	59. 57	71. 94
194	"	5	301	73. 79	81. 66
195	"	10	117	64. 12	72. 44
196	"	10	311	51. 71	71. 94
197	"	20	78	84. 96	88. 73
198	"	20	155	50. 05	61. 44
199	"	20	301	25. 59	39. 81
200	"	20	302	53. 48	65. 80
201	Fe	5	302	87. 90	89. 41
202	"	10	304	82. 99	89. 54
203	Mn	10	302	78. 16	83. 95
204	Pb	10	330	26. 61	41. 88
205	Sn	5	302	85. 11	88. 72
206	"	10	150	82. 70	85. 51
207	"	10	311	84. 45	85. 29
208	"	20	76	86. 50	90. 16
209	"	20	303	25. 94	36. 61

- a、具有内润滑添加剂的商品PET薄膜，厚度为24微米；
- b、由铅玻璃预制的涂层—约70%的铅。

实例210

本实例以隔离性能说明由SiO/SiO₂多层组合所产生的改善。

硅氧化物层通过电子束蒸发器在不带滑移颗粒的Mglar[®] DPET薄膜(厚0.0234mm)的一侧形成若干层硅氧化物层，从而形成一层隔离膜。

下面详述了电子束蒸发过程：所用的电子束蒸发器为单炉折曲束离子源型，能提供这种束源设备的制造厂有几个，如西德的Leybold AG, Alzenau; 列支敦士登的Balzers AG; 加拿大的Temescal of Berkeley; 或新泽西的Denton Vacuum of Cherry Hill，本实例使用后者的设备。

为了使坩埚中的氧化硅材料得到均匀的腐蚀，则需连续地调整加速器的电压，以使电子束扫过装在坩埚中的材料，这种坩埚是由电子束蒸发器的炉所形成的。调整阴极电流(及束电流)以得到高沉积率，该沉积率将产生约为 1×10^{-4} 托的相对高的背压。该压力不会高到使电子束枪过早产生电弧放电。沉积厚度由石英振荡晶体检测仪测定，如由纽约，Plainview的Veeco设备公司生产的检测仪。当达到所需厚度时既停止真空沉积。

本实例的实验结果见表VII

表VII—隔离膜的透氧性

PET膜上的	SiO层上的	透氧率(未蒸馏)
SiO层厚 (nm)	SiO ₂ 层厚 (nm)	(ml/m ² —day—Atm)
a. 31	0	43.2

b.	0	355	10.1
c.	0	301	76.4
d.	0	303	77.1
e.	0	314	7.1
f.	0	300	84.3
g.	0	315	62.1
h.	30	202	1.1
i.	102	184	2.3
j.	35	237	1.2
k.	15	214	2.5

透氧率(OTR) 是在一天内一个大气压氧气的部分压力差下透过多层结构的氧气量(毫升)，其它条件已在前面叙述过。在本实例中，是在未蒸馏的隔膜上确定OTR值。

实验h, j和k是本发明的实施例，它们提供了最低的透氧性，当采用SiO和SiO₂层组合物时，这些例子证明了最好的隔离性。

实验a说明，只靠SiO薄层附在PET基膜上而得到的隔离性很差，基膜本身的透氧率为75毫升/米²、日、大气压。

实验b至g说明，与实验a相比较，利用较厚的SiO₂层(无SiO衬层)所得到的不同的透氧率，即有时好，有时坏。

然而，如实验h, j和k所示SiO和SiO₂层组合物提供了比分别采用SiO或SiO₂都好的隔离性能，其中最好的结果比只采用SiO₂层(附到PET膜上)要改善200%以上。

实验i说明，这种组合物可用较厚的SiO和较薄的SiO₂，因此在经济上不合算，因为SiO比SiO₂要贵而且有颜色。实验h, j和k中的

多层膜结构与实验a至g中的膜结构一样是透明无色的，而实验i中的膜结构是黄色的。

实例211

将在PET薄膜上设置一层31毫米厚的氧化硅层的多层薄膜基层用于实例210中，并用与实例210相同的方法在氧化硅层上制备一层202毫微米厚的二氧化硅层，并将所得到的无色隔离薄膜在125℃温度下置于蒸压器的水槽中进行30分钟的蒸馏。当这种薄膜用肉眼观察没有发生变化时，其OTR值减至39.8毫升/米²、日、大气压。建议将这种组合物用于薄膜结构不需蒸馏的场合，如用于包装茶叶、咖啡、谷物和香烟。

实例212

本实例说明了改变在PET膜上所形成的SiO衬层中化学计量氧与硅比值的意义。这种多层结构：PET膜/SiO/SiO₂，按照实例210的处理方法，采用在本实例中的PET膜，得出如下结果：

表		VIII	
O: Si	SiO	SiO ₂	OTR (蒸馏后)
	层厚度 (nm)	层厚度 (nm)	(毫升/米 ² ·日大气压)
1. 25: 1	54	283	0. 9
1. 5: 1	31	240	>150

表VIII中的实验中，采用95: 5重的SiO₂与Sn混合物离子源的电子束蒸发，通过真空沉积将Sn掺入SiO₂层中。通过将SiO和SiO₂以一种重量比混合在一起的方式（这种重量比如前所述形成一种单一离子源），如表VIII中所示的那样，即可制成含高氧份的SiO层。在按照实例211所述的步骤对这种薄膜结构进行蒸馏后，再进行透氧

性检测。从这些结果中可以看出，随着SiO中氧比值的增加，多层结构的蒸馏性将降低。

实例213

本实例表明：根据实例210的步骤，采用实例210中所用的PET薄膜，SiO层厚对PET薄膜/SiO/SiO₂多层膜隔离性能的影响。结果如下：

表 IX		
SiO层厚 (nm)	SiO ₂ 层厚 (nm)	OTR (蒸馏后) (ml/m ₂ . day. Atm)
2	238	81.0
5	241	84.9

本实例SiO₂层中掺入了5%的Sn，其掺入方法与表VIII中所用方法相同，且在按实例211所述膜结构被蒸馏后，确定其透氧性。这种蒸馏实际上削弱了膜结构的隔离性，而对于第一实验表VIII中所用的较厚SiO层，尽管其1.25：1的O₂与Si的比率稍微削弱了SiO层，但经蒸馏后却显示出极好的隔离性能。

实例214

在本实例中，制备PET膜/13毫微米的SiO/308毫微米的SiO₂+5%的Cu(离子源混合物)的薄膜结构，按与实例210相同的方法对其透氧性进行检测，其总的OTR值为2.8毫升/米²·日·大气压。该值表明适当薄的SiO层与SiO₂层组合后获得了较好的隔离性能。

实例215

利用实例210所述的真空腔中的电子束蒸发，将厚度为49毫微米的SiO层附于规格为92(0.0234mm)的"Mylar D"PET薄膜上。其沉

积物是透明的，并略微显出可见的黄色。通过电子束蒸发在SiO层上形成第二层，该层为与5%MgF₂ (以Mg重量为基础) 掺杂物混合的250毫微米厚的SiO₂，MgF₂在电子束蒸发器的炉中作为离子源。所得到的隔离膜是透明的，清晰无色的。然后将该涂覆膜置于125℃ 的蒸压器中的水槽里，持续蒸馏30分钟。蒸馏后薄膜的OTR为1.04毫升/米²·日、大气压。该膜保留了未蒸馏膜的透明、清晰和无色性。

为了比较，将5%的MgF₂ (以Mg重量为基础) 与SiO₂混合，将混合物置于作为电子束蒸发器的离子源的炉中，通过电子束蒸发器这种混合物而将约301毫微米厚的薄膜直接附于规格92" Mylar D"的PET膜上(没有滑移颗粒添加剂的一侧)。沉积物是透明清晰的。然后再将涂覆膜置于蒸压器的水槽中，于125℃温度下蒸馏30分钟。测得蒸馏膜的OTR为94毫升/米²·日、大气压。该值甚至比没有SiO₂层的Mylar基膜的隔离质量还要高。

另外，用仍然是透明的SiO₂层代替清晰膜，则出现很多微裂纹和小裂缝。重复制取301毫微米SiO₂层的试验(但不掺入MgF₂掺杂物)所得结果是，除这种SiO₂层对PET薄膜具有高撕裂强度(152g/cm) 的良好的粘结性能之外，其隔离性能一样差，且是透明无色的，没有任何肉眼可以看到的微裂纹或裂缝。

实例216

将50毫微米厚的SiO膜通过电子束蒸发沉积于92规格的"Mylar D" PET膜上(在没有滑移添加剂的一例)，其沉积物是透明的。第二层，即252毫微米的SiO₂与5%的Sn掺杂物混合(在电子束蒸发器的炉中)，通过电子束蒸发沉积于SiO层上。在第二次沉积后该膜仍保持透明和清晰。然后将涂覆膜置于蒸发器水槽中，于125℃ 温度下蒸馏30

分钟。蒸馏后薄膜的OTR为0.65毫升/米²、日、大气压。且仍保持其透明度和清晰性。

为了比较，将5%的Sn与SiO₂混合，并将混合物置于电子束蒸发器的炉中，通过电子束蒸发混合物而将约296毫微米厚的薄膜附于92规格的MylarDPET膜上(在没有滑移添加剂的一侧)。这种沉积物是透明、清晰的。然后再将涂覆层置于蒸发器水槽中，在125℃ 温度下蒸馏30分钟。经测定蒸馏后薄膜的OTR为97毫米/米²一日一大气压。该值大于基膜本身的隔离性能。另外，用这种透明沉积代替清晰膜会出现许多微裂纹或小裂缝。

实例217

除SiO层厚31毫微米，含有5%铜的SiO₂层厚273毫微米以外，根据实例216第一段的内容，所得结果是经蒸馏后的OTR为3.078毫升/米²、日、大气压。对于另一种涂覆树脂基层试样，SiO层厚为51毫微米，SiO₂/Cu层厚250毫微米，试样的OTR为6.624毫升/米²、日、大气压。

实例218

在本实例中，树脂基层是聚(乙烯-2, 6-萘乙二酸酯)

(PEN)聚酯膜，该脂的表面不平，其特征在于在膜表面上有可见的皱纹。根据实例210的真空沉积步骤制成一层隔离膜，在PEN膜上的SiO衬层厚的50毫微米，在SiO层上的SiO₂顶层含有5%的Cu，测定厚度为125毫微米。蒸馏前该膜的OTR值为1.6毫升/米²、日、大气压，蒸馏后为12.5毫升/米²、日、大气压，PEN膜本身的OTR值为23毫升/米²日、大气压。

实例219

根据实例210的步骤，通过真空蒸发得到许多PET薄膜/SiO/SiO₂

隔离薄膜。其中PET膜是Mglar D, SiO_2 中含有各种掺杂物(以掺杂物单质金属为基础的离子源成份), 按照实例211其OTR值是在蒸馏前或蒸馏后获得的。结果在表X中列出。

表 X

SiO_2 层

号	SiO层厚(nm)	厚(nm)	掺杂物(重量%)	蒸馏前 OTR毫升/米、 日、大气压	蒸馏后 OTR毫升/米、 日、大气压
a.	32	270	10Cr	0.93	—
b.	35	280	10Cr	—	1.33
c.	30	217	10Fe	7.49	—
d.	30	272	10Fe	—	6.59
e.	57	254	5In	0.42	—
f.	50	252	5In	—	5.84
g.	30	273	5Mn	—	3.27
h.	31	273	10Mn	—	47.8
i.	51	250	5PbO	—	4.37
j.	26	278	5SnO ₂	1.07	—
k.	29	277	5Zr	5.07	—
l.	26	279	20Zr	0.74	—
m.	25	279	5ZrO	0.50	—

对于实验K, PbO为现有标号SF—6的可熔玻璃形式, 并含有少量 SiO_2 , 这种玻璃由宾夕法尼亚州Duryea的Schott玻璃技术股份有限公司生产。

实验a和b, c的d的比较表明。蒸馏前后用于透氧性方面的掺杂物量的稳定作用。铟元素在用量方面效果较差, 但其蒸馏后的结果仍然比PET膜本身好10倍。

在实验g中把Mn作为掺杂物而制成隔离膜, 这种隔离膜在蒸馏后具有有利的不透氧性, 而在实验h中的OTR值则说明在 SiO_2 层中所含有Mn太多。

实验j至m均得出具有有利的不透氧性的隔离层。

实例220

本实例中, 用 SiO_2 层代替 SiO 过层, 构成如下多层膜结构: PET膜/32微毫米的 SiO_2 /271毫微米的 SiO_2 +5%Cu(离子源成份), 其PET是MylarD。采用实例210的真空沉积步骤, 实例211的蒸馏步骤。蒸馏后的OTR为92.5毫升/米²、日、大气压, 结构是清晰透明的, 且无肉眼可见的表明隔氧失效的痕迹。另外, SiO_2 层可固牢地粘在PET膜上, 如以另一种类似的薄膜结构所表示出的144.5g/cm的撕裂强度。

实例221

本实例中的一系列本发明的多层结构具有高透明性和低透水蒸气性。按照实例210的步骤采用实例210的PET膜作为树脂基层, 这些结构的细节和透光性在表XI(透光性)和表XII百分比透光性透水蒸气性)中列出。

表 VI

SiO层厚 (nm)	可见光透射性		光透射度%	
	厚 (nm)	掺杂物 (重%)	400nm	550nm
24	271	5Cu	72.06	88.24
25	125	5Sn	77.61	87.36
50	252	5Sn	77.33	78.28

32	270	10Cr	77.74	89.85
30	272	10Fe	69.02	77.16
57	254	5In	75.60	88.47
30	273	5Mn	73.66	80.17

这些透光性宜于与作为树脂基层的PET膜的透光性相比较。这种基层本身的透光性为86%左右(400毫微米)和近于92%(550毫微米),特别适于与PET商用包装膜的透光性比较,即约为69%(400毫微米)和78%(550毫微米)。在这些结构中的含的Sn, Fe和Mn的透光性在蒸馏后按照实例211的步骤测出。

表 XII

透水蒸气性

SiO层厚 (nm)	厚 (nm)	SiO ₂ 层	透水蒸气性
		掺杂物 (重量%) (g/m ² 相对湿度90%—50%)	
32	272	5Cu	0.93
10	300	5Cu	2.48
27	277	5Sn	1.40
31	273	5Cu	1.24*
36	281	5Sn	1.24*
49	250	5MgF	0.78*

*蒸馏后的透水蒸气性

在本实例中, 金属掺杂物浓度以离子源成份为基础, 经验表明, 离子源和SiO₂层组份之间的关系是这样的, 即通常在SiO₂中掺杂物的比例比在离子源中掺杂物的比例约大40%至150%, 根据这个关系, 可估算本实例中SiO₂层中掺杂物的比例。

在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可列出更多不同的实施例，可以理解除去在所属权利要求中的限定以外，本发明并不限于特定实施例本身。

