



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102317067 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 11

(21) 申请号 201080007596. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 02. 12

*B32B 5/16* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*B32B 1/02* (2006. 01)

2009-030750 2009. 02. 13 JP

*B32B 27/00* (2006. 01)

2009-083670 2009. 03. 30 JP

*B32B 27/20* (2006. 01)

2009-167553 2009. 07. 16 JP

*B65D 53/00* (2006. 01)

2009-225652 2009. 09. 29 JP

*B65D 65/40* (2006. 01)

2009-225653 2009. 09. 29 JP

*B65D 77/20* (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/052025 2010. 02. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02010/093002 JA 2010. 08. 19

(71) 申请人 东洋铝株式会社

地址 日本国大阪府

(72) 发明人 关口朋伸 山本政史 山田和范

菅野周平

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 蒋亭

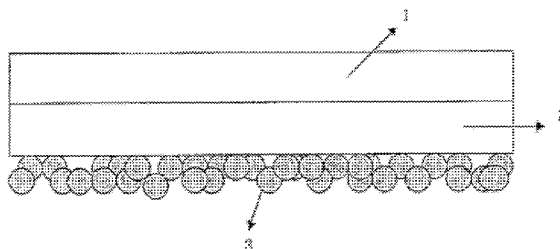
权利要求书 2 页 说明书 31 页 附图 5 页

(54) 发明名称

层叠体及容器

(57) 摘要

本发明提供一种可持续发挥优异的疏水性及非附着性的层叠体、包装材料及容器。本发明涉及一种非附着性层叠体,其在最外表面的至少一部分上附着有一次粒子平均径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。



1. 一种非附着性层叠体,其在最外表面的至少一部分上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。
2. 如权利要求 1 所述的层叠体,其中,  
在含有热塑性树脂的层的至少一部分表面上附着有所述疏水性氧化物微粒。
3. 如权利要求 2 所述的层叠体,其中,  
在含有所述热塑性树脂的层中含有填充粒子,所述填充粒子包含有机成分及无机成分中的至少 1 种成分。
4. 如权利要求 1 所述的层叠体,其中,  
所述疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。
5. 如权利要求 1 所述的层叠体,其中,  
所述疏水性氧化物微粒为疏水性二氧化硅。
6. 如权利要求 5 所述的层叠体,其中,  
所述疏水性二氧化硅于其表面上具有三甲基硅烷基。
7. 如权利要求 3 所述的层叠体,其中,  
所述填充粒子的平均粒径为 0.5 ~ 100  $\mu\text{m}$ 。
8. 一种包装材料,其含有权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的层叠体。
9. 一种非附着性容器,其是含有权利要求 1 ~ 7 中任一项所述的层叠体的容器,其中,  
在容器的至少与内容物接触的一部分面上或整个面上,附着有所述疏水性氧化物微粒。
10. 一种制品,其是在权利要求 9 所述的非附着性容器中填充了内容物,并利用盖构件密封了该内容物而成的制品。
11. 一种非附着性容器的制造方法,其是制造用于收容内容物的容器的方法,包括:使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒在容器的至少与内容物接触的一部分面上或整个面上附着的工序。
12. 如权利要求 11 所述的制造方法,其中,在使所述疏水性氧化物微粒附着的工序之后,还包括热处理工序。
13. 一种包装材料,其是由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料,其中,  
所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠,且在所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。
14. 如权利要求 13 所述的包装材料,其中,  
所述疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。
15. 如权利要求 13 所述的包装材料,其中,  
所述疏水性氧化物微粒为疏水性二氧化硅。
16. 如权利要求 15 所述的包装材料,其中,  
所述疏水性二氧化硅于其表面上具有三甲基硅烷基。
17. 如权利要求 13 所述的包装材料,其用于:在内容物可与热胶粘层侧的最外表面接触的状态下,所述内容物被包装材料包装而成的制品中。
18. 一种包装材料的制造方法,其是制造由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料的方法,

包括使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒附着于所述热胶粘层的表面的工序。

19. 如权利要求 18 所述的制造方法, 其中,

在所述使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒附着于所述热胶粘层的表面的工序中及 / 或在该工序之后, 还包括加热层叠体的工序。

20. 一种盖构件, 其是由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料, 其中,

所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠, 且在所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒, 并且所述疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

21. 一种包装材料, 其是用作袋状体、成形容器、片材状包装物或管状包装物, 且由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料, 其中,

所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠, 且所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒, 并且所述疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

22. 一种包装材料, 其是由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料, 其中,

所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠, 且所述基材层及热胶粘层中的至少一个含有氧吸收剂, 所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

23. 如权利要求 22 所述的包装材料, 其中,

所述疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

24. 如权利要求 22 所述的包装材料, 其中,

所述疏水性氧化物微粒为疏水性二氧化硅。

25. 如权利要求 24 所述的包装材料, 其中,

所述疏水性二氧化硅于其表面上具有三甲基硅烷基。

26. 如权利要求 22 所述的包装材料, 其中,

所述氧吸收剂包含金属粒子, 在所述金属粒子的至少一部分粒子表面上包覆有树脂成分及无机氧化物中的至少 1 种成分。

## 层叠体及容器

[0001] 技术区域

[0002] 本发明涉及一种层叠体及容器。特别是涉及如下所示的技术。

[0003] 本发明涉及一种层叠体及包装材料。特别是涉及一种用于桌布、餐巾、围裙、桌罩、地垫、壁布、壁纸、标签 (lable)、剥离纸、吊牌 (tag)、椅罩、防水片材、伞、滑雪用具、建材、床罩、鞋表面材料、靴罩、防水衣、疏水膜及疏水片材等的层叠体, 以及用于包装食品、饮料、医药品、化妆品及化学品等的包装材料。

[0004] 此外, 本发明涉及一种非附着性容器及其制造方法。特别涉及一种内容物的非附着性优异的容器及其制造方法。更具体而言, 涉及一种用于收容食品、饮料、医药品、化妆品及化学品等的非附着性容器及其制造方法。

[0005] 另外, 本发明涉及一种包装材料及其制造方法。更具体来说, 涉及一种用于包装食品、饮料、医药品、化妆品及化学品等的包装材料及其制造方法。特别是涉及一种内容物的非附着性优异的包装材料。

[0006] 此外, 本发明涉及一种包装材料。更具体来说, 涉及用于包装食品、饮料、医药品、化妆品及化学品等的包装材料。特别是涉及一种内容物的非附着性与氧吸收性优异的包装材料。

### 背景技术

[0007] 迄今为止, 已知有各种各样的包装材料及容器, 其内容物也是多种多样。其中有食品、饮料、医药品、化妆品及化学品等, 例如有果冻状点心、布丁、酸奶、液体洗涤剂、牙膏、咖喱、糖浆、凡士林、洗面奶、洗面慕丝等。此外, 内容物的性状也各种各样, 例如有固体、半固体、液体、黏性体及凝胶状物等。

[0008] 对于用于包装这些内容物的包装材料, 除了要求密封性之外, 根据内容物、包装形态及用途等, 也相应地要求具有热胶粘性、遮光性、耐热性及耐久性等。然而, 即便是满足这些特性的包装材料, 也仍有下述问题。即, 内容物附着在包装材料上的问题。若内容物附着于包装材料上, 则难以将内容物完全用完, 用不完的部分将会被浪费。此外, 为了将内容物完全用完, 必须将附着在包装材料的内容物另行回收而耗费工夫。因此, 除了上述的密封性等以外, 包装材料必须具有内容物难以附着于包装材料的性质 (非附着性)。

[0009] 相对于此, 已提出一种防止填充物附着的盖构件, 其中: 在具有夹着胶粘层而成为一体的基材层与热封层的盖构件中, 热封层由具有防止附着效果的聚烯烃构成, 所述聚烯烃包含甘油酸酯、聚甘油脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、聚氧丙烯·聚氧乙烯嵌段聚合物、山梨醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烷基醚、脂肪酰胺等; 盖构件的厚度大于  $10\ \mu\text{m}$ , 并于胶粘层与该热封层之间设有由聚烯烃所构成的中间层 (专利文献 1)。

[0010] 此外, 已公开一种设有容易清洁的表面涂膜的装置, 该容易清洁的表面涂膜具有至少  $300\ ^\circ\text{C}$  的耐热性、显著的抗附着性以及  $1\sim 1000\text{nm}$  的厚度, 其中, 该表面涂膜含有金属氧化物网状组织与疏水性物质, 该疏水性物质相对于所述表面涂膜的所述厚度呈均匀分布, 且该表面涂膜具疏水性, 其相对于水具有大于  $90^\circ$  的接触角 (专利文献 2)。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 【专利文献 1】日本特开 2002-37310 号

[0014] 【专利文献 2】日本特开 2004-130785 号

[0015] 然而,专利文献 1 及专利文献 2 等的材料还不能说具有了充分的防止附着效果。在此点上,为了更加实用化,仍需更进一步的改善。

## 发明内容

[0016] 因此,本发明的主要目的在于提供一种层叠体、包装材料及容器,它们可持续地发挥比现有技术更为优异的非附着性。

[0017] 本发明人鉴于上述现有技术的问题而进行反复精心研究,结果发现,通过采用具有特定结构的层叠体乃至包装材料的层叠体可达成上述目的,而最终完成了本发明。

[0018] 即,本发明涉及下述层叠体、包装材料及容器。

[0019] 1. 一种非附着性层叠体,其在最外表面的至少一部分上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0020] 2. 一种层叠体,其在含有热塑性树脂的层的至少一部分表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0021] 3. 如第 2 项所述的层叠体,其在含有所述热塑性树脂的层中含有填充粒子,所述填充粒子包含有机成分及无机成分中的至少 1 种成分。

[0022] 4. 如第 2 项所述的层叠体,其中疏水性氧化物微粒的附着量为 0.01 ~ 10g/m<sup>2</sup>。

[0023] 5. 如第 2 项所述的层叠体,其中疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0024] 6. 如第 2 项所述的层叠体,其中疏水性氧化物微粒的以 BET 法得到的比表面积为 50 ~ 300m<sup>2</sup>/g。

[0025] 7. 如第 2 项所述的层叠体,其中疏水性氧化物微粒为疏水性二氧化硅。

[0026] 8. 如第 7 项所述的层叠体,其中疏水性二氧化硅于其表面上具有三甲基硅烷基。

[0027] 9. 如第 3 项所述的层叠体,其中所述填充粒子的平均粒径为 0.5 ~ 100 μ m。

[0028] 10. 一种包装材料,其含有如第 1 ~ 9 项中任一项所述的层叠体。

[0029] 11. 一种非附着性容器,其是用于收容内容物的容器,其中,在容器的至少与内容物接触的一部分面上或整个面上,附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0030] 12. 如第 11 项所述的非附着性容器,其中疏水性氧化物微粒的附着量为 0.01 ~ 10g/m<sup>2</sup>。

[0031] 13. 如第 11 项所述的非附着性容器,其中疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0032] 14. 如第 11 项所述的非附着性容器,其中疏水性氧化物微粒以 BET 法得到的比表面积为 50 ~ 300m<sup>2</sup>/g。

[0033] 15. 如第 11 项所述的非附着性容器,其中疏水性氧化物微粒为疏水性二氧化硅。

[0034] 16. 如第 15 项所述的非附着性容器,其中疏水性二氧化硅于其表面上具有三甲基硅烷基。

[0035] 17. 一种制品,其在如第 11 项所述的非附着性容器中填充了内容物,并利用盖构件密封了该内容物而成的制品。

[0036] 18. 一种非附着性容器的制造方法,其是制造用于收容内容物的容器的方法,包括:使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒在容器的至少与内容物接触的一部分面上或整个面上附着的工序。

[0037] 19. 一种非附着性容器的制造方法,其是制造用于收容内容物的容器的方法,包含下述工序:使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒在容器的至少与内容物接触的一部分面上或整个面上附着并进行热处理的工序。

[0038] 20. 一种包装材料,其是由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料,其中,所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠,且在所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0039] 21. 如第 20 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒的附着量为 0.01 ~ 10g/m<sup>2</sup>。

[0040] 22. 如第 20 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0041] 23. 如第 20 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒的以 BET 法得到的比表面积为 50 ~ 300m<sup>2</sup>/g。

[0042] 24. 如第 20 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒为疏水性二氧化硅。

[0043] 25. 如第 24 项所述的包装材料,其中疏水性二氧化硅在其表面上具有三甲基硅烷基。

[0044] 26. 如第 20 项所述的包装材料,其用于:在内容物可与热胶粘层侧的最外表面接触的状态下,所述内容物被包装材料包装而成的制品中。

[0045] 27. 一种包装材料的制造方法,其是制造由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料的方法,包括使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒附着于所述热胶粘层的表面的工序。

[0046] 28. 如第 27 项所述的制造方法,其中,在所述使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒附着于所述热胶粘层表面的工序中及 / 或在该工序之后,还包括加热层叠体的工序。

[0047] 29. 一种盖构件,其是由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料,其中,所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠,且在所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒,并且所述疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0048] 30. 一种包装材料,其是用作袋状体、成形容器、片材状包装物或管状包装物,且由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料,其中,所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠,且所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒,并且所述疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0049] 31. 一种包装材料,其是由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料,其中,所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠,且所述基材层及热胶粘层

中的至少一个含有氧吸收剂,所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0050] 32. 如第 31 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒的附着量为 0.01 ~ 10g/m<sup>2</sup>。

[0051] 33. 如第 31 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒形成由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0052] 34. 如第 31 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒的以 BET 法得到的比表面积为 50 ~ 300m<sup>2</sup>/g。

[0053] 35. 如第 31 项所述的包装材料,其中疏水性氧化物微粒为疏水性二氧化硅。

[0054] 36. 如第 35 项所述的包装材料,其中疏水性二氧化硅在其表面具有三甲基硅烷基。

[0055] 37. 如第 31 项所述的包装材料,其中所述氧吸收剂包含金属粒子,在所述金属粒子的至少一部分粒子表面上包覆有树脂成分及无机氧化物中的至少 1 种成分。

[0056] 38. 如第 31 项所述的包装材料,其用于在内容物可与热胶粘层侧的最外表面接触的状态下,所述内容物被包装材料包装而成的制品中。

[0057] 发明的效果

[0058] < 第 1 发明的效果 >

[0059] 第 1 发明的层叠体及包装材料可发挥良好的疏水性及非附着性(或防污性)。特别是,含有热塑性树脂的层(以下也称为“热塑性树脂层”)中含有包含有机成分及无机成分中的至少 1 种成分的填充粒子时,可有效抑制甚至防止疏水性氧化物微粒脱落,结果可更有效地持续发挥良好的疏水性及非附着性。

[0060] 此外,于第 1 发明的层叠体或包装材料中,将热塑性树脂层作为热胶粘层利用时,可在维持良好热胶粘性的同时,也持续发挥优异的非附着性。即,可在不受热胶粘层的种类及厚度等限制,且在实用上不妨碍热胶粘性的情况下获得高度非附着性。更具体来说,在进行热粘接时,存在于被热粘接的区域中的疏水性氧化物微粒会被埋入该热胶粘层中,因此不妨碍热粘接,另一方面,存在于被热粘接的区域之外的疏水性氧化物微粒则会维持原状地保持在热胶粘层上,因而可发挥高度的非附着性。

[0061] 举例来说,这些层叠体可适用于桌布、餐巾、围裙、桌罩、地垫、壁布、壁纸、标签、剥离纸、吊牌、椅罩、防水片材、伞、滑雪用具、建材、床罩、鞋表面材料、靴罩、防水衣、疏水膜及疏水片材等。此外,此种层叠体也可直接或通过加工而适于作为用于包装食品、饮料、医药品、化妆品及化学品等的包装材料。

[0062] < 第 2 发明的效果 >

[0063] 第 2 发明的非附着性容器因不含氟之类的争议物质,因此可发挥优异的非附着性。由此,可从容器中大致完全地取出内容物,因而可抑制甚至防止附着在容器内壁部分而造成的损失。

[0064] 此外,根据第 2 发明的制造方法,则仅将疏水性氧化物微粒赋予至容器的至少与内容物接触的面的一部分上即可,无需经复杂的工序,在生产效率及成本等方面甚为有利。另外,容器材质也无受限,例如,也可适用于玻璃容器、陶器、纸容器、塑料容器、金属容器、木质容器等的任一材质容器。而且,也可事后才向容器赋予非附着性。再者,可在赋予了疏

水性氧化物微粒之后进行热处理,由此可使非附着性更为持续。

[0065] < 第 3 发明的效果 >

[0066] 第 3 发明的包装材料可于维持良好的热胶粘性的同时仍发挥优异的非附着性。即,可在不受热胶粘层的种类及厚度等限制,且在实用上不妨碍热胶粘性的情况下获得高度的非附着性。更具体来说,在进行热粘接时,存在于被热粘接的区域中的疏水性氧化物微粒会被埋入该热胶粘层中,因此不妨碍热粘接,另一方面,存在于被热粘接的区域之外的疏水性氧化物微粒则会维持原状地保持在热胶粘层上,因而可发挥高度的非附着性。

[0067] 此外,根据第 3 发明的制造方法,因仅需将疏水性氧化物微粒赋予热胶粘层即可,故而无需对构成热胶粘层的原材料中添加剂的配合进行控制,因此不需控制其配合率,因而,在生产效率及成本等方面上甚有利。且如前所述,无需考虑热胶粘层的胶粘区域,只要使疏水性氧化物微粒附着于整面上即可进行热粘接,在此观点上也甚有利。

[0068] 此种包装材料除可用作盖构件之外,也可有效地用于枕头袋 (pillow pouch)、衣袖袋 (gusset pouch)、自立袋 (Doypack)、三边密封袋、四边密封袋等袋状体、成形容器、片材状包装物及管状包装物等的各种用途中。

[0069] < 第 4 发明的效果 >

[0070] 第 4 发明的包装材料可在维持良好热胶粘性的同时仍发挥优异非附着性及氧吸收性。即,可在不受热胶粘层的种类及厚度等限制,且在实用上不妨碍热胶粘性的情况下获得高度的非附着性。更具体来说,在进行热粘接时,存在于被热粘接的区域中的疏水性氧化物微粒会被埋入该热胶粘层中,因此不妨碍热粘接,另一方面,存在于被热粘接的区域之外的疏水性氧化物微粒则会维持原状地保持在热胶粘层上,因而可发挥高度的非附着性。

[0071] 此外,因所述基材层及热胶粘层中的至少一者含有氧吸收剂,因此氧吸收剂的粒子可在避免因接触内容物等而造成脱落的同时,发挥所需的氧吸收性能。特别是,形成在热胶粘层上的包含疏水性氧化物微粒的层形成为多孔质状时(即,形成多孔质层时),可在发挥高度的非附着性的同时,发挥更高的氧吸收性能。此时,残存在包装体内的氧或内容物所产生的氧可穿透所述多孔质层而更确实地到达热胶粘剂层等中所含的氧吸收剂。结果,除了可利用氧吸收剂而更有效地吸收/去除氧之外,还可通过形成多孔质层而发挥更高度的非附着性。

[0072] 此种包装材料除可作盖构件使用外,也可有效地使用在枕状袋、衣袖袋、自立袋、三边密封袋、四边密封袋等袋状体、成形容器、片材状包装物以及管状包装物等的各种用途中。

#### 附图说明

[0073] 图 1 为第 1 发明的层叠体的一例的截面构造示意图。

[0074] 图 2 为使用第 1 发明的层叠体作为容器的盖构件而制作的包装体的截面构造示意图。

[0075] 图 3 表示实施例 1-4 的包装材料的部分截面观察照片。在图 3 中,“荷叶 (Lotus) 表面”表示“疏水性氧化物微粒的三维网状结构所构成的多孔质层表面”。

[0076] 图 4 为表示第 2 发明的非附着性容器的截面构造的示意图。

[0077] 图 5 为表示将内容物装入第 2 发明的非附着性容器中并将盖构件予以热粘接的状



态下的截面构造示意图，

[0078] 图 6 为第 3 发明的包装材料的截面构造示意图。

[0079] 图 7 为使用第 3 发明的包装材料作为容器盖构件而制作的包装体的截面构造示意图。

[0080] 图 8 为表示以 FE(Field Emission)-SEM 观察实施例所得包装材料的截面构造而得的结果的图。

[0081] 图 9 为第 4 发明的一实施方式的包装材料截面构造的示意图。

[0082] 图 10 为使用第 4 发明的包装材料作为容器盖构件而制作的包装体的截面构造的示意图。

### 具体实施方式

[0083] 第 1 发明～第 4 发明为以最外表面的至少一部分上附着有一次平均粒径为 3～100nm 的疏水性氧化物微粒的非附着性层叠体作为基本结构的发明。其尤其以疏水性氧化物微粒形成三维网状结构所构成的多孔质层为特征。由此，可更有效地发挥疏水性乃至非附着性。现就第 1 发明～第 4 发明分别说明如下。

[0084] <第 1 发明>

[0085] 1. 层叠体、包装材料

[0086] 第 1 发明的层叠体的特征在于：在含有热塑性树脂的层（以下也称“热塑性树脂层”）的表面的至少一部分附着有一次平均粒径为 3～100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0087] 图 1 表示第 1 发明的层叠体的一例的截面构造示意图。在图 1 的层叠体中，层叠于基材层 1 的含有填充粒子 6 的热塑性树脂层 2 的表面上附着有一次平均粒径为 3～100nm 的疏水性氧化物微粒 3。热塑性树脂层 2 层叠为包装材料（层叠体）一侧的最外层。最外层的热塑性树脂层 2 中，未与其它层（图 1 中为基材层）邻接的一侧的面（最外表面）附着有一次平均粒径为 3～100nm 的疏水性氧化物微粒 3。疏水性氧化物微粒 3 附着并固定于热塑性树脂层 2。也即，疏水性氧化物微粒以即使疏水性氧化物微粒与内容物接触也不会脱落的方式附着。图 1 中，疏水性氧化物微粒 3 也可含有一次粒子，但仍以含有大量的一次粒子的凝集体（二次粒子）为宜。特别是，疏水性氧化物微粒更宜形成由三维网状结构所构成的多孔质层。即，热塑性树脂层 2 上宜层叠有疏水性氧化物微粒形成的三维网状结构所构成的多孔质层。

[0088] 第 1 发明中，使热塑性树脂层中含有填充粒子时，热塑性树脂层的表面（疏水性氧化物微粒所附着的面）的截面就成为凹凸状，且疏水性氧化物微粒以凝集状态进入其凹部，由此可长时间维持非附着性。即，除了与内容物接触以外，即使与工序中的机器或装置发生接触，进入该凹部的疏水性氧化物微粒也会维持进入并固定于该凹部的状态，由此可有效地抑制甚至防止疏水性氧化物微粒的脱落，其结果是，可持续发挥优异的非附着性。换言之，可长时间地发挥良好的非附着性。

[0089] 图 2 表示使用第 1 发明层叠体作为容器盖构件而制作的包装体的截面构造示意图。另外，图 2 中，省略了疏水性氧化物微粒 3 及填充粒子 6 的标记。容器 4 以填充有内容物 5 且其开口部与层叠体的热塑性树脂层 2 接触的状态被密封。即，本发明的层叠体（包装材料）在附着在热塑性树脂层 2 的疏水性氧化物微粒能够与内容物 5 接触的状态下使

用。因为即使是此种状况,由于热塑性树脂层 2 受到疏水性氧化物微粒保护,因而具有优异的非附着性,即便内容物接触(或接近)于热塑性树脂层 2 附近,内容物对热塑性树脂层附着时,也会受到疏水性氧化物微粒(或由疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层)阻隔并且弹开。因此,在内容物不会处于附着在热塑性树脂层的状态下,因为内容物会被疏水性氧化物微粒(或疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层)弹开而回到容器内。此外,容器 4 的材质可适当地选自金属、合成树脂、玻璃、纸及这些的复合材料等,并可依该材质来适当调整热塑性树脂层的种类及成分等。

[0090] 热塑性树脂(层)

[0091] 热塑性树脂可采用公知的热塑性树脂。例如,除了丙烯酸树脂、聚苯乙烯、ABS 树脂、氯乙烯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯、聚缩醛、氟系树脂、有机硅树脂及聚酯系树脂等之外,尚可使用这些的混合树脂、含有构成这些(树脂)的单体的组合的共聚物及改性树脂等。

[0092] 热塑性树脂层的厚度并未特别限制,但从生产性及成本等观点来看,宜为  $0.01\ \mu\text{m} \sim 5\text{mm}$  程度,更宜为  $0.01\ \mu\text{m} \sim 2\text{mm}$  程度。此外,欲使热塑性树脂层作为热胶粘层发挥功能时,考虑到热胶粘性,宜为  $1 \sim 150\ \mu\text{m}$  的厚度。特别是,本发明的包装材料在进行热粘接时,存在于热粘接区域上的疏水性氧化物微粒会埋入热塑性树脂层中,热塑性树脂层会成为最外表面,从而可进行热粘接。因此,在上述厚度范围内时,宜设定为可使疏水性氧化物微粒尽可能多量地埋入热塑性树脂层中的厚度。

[0093] 热塑性树脂层中的热塑性树脂的含量虽依热塑性树脂的种类、有无使用填充粒子及其它添加剂等而异,但通常为  $20 \sim 100$  重量%,尤宜为  $30 \sim 99$  重量%,更宜为  $50 \sim 99$  重量%。

[0094] 本发明中,也可依需要而以增强热塑性树脂(层)或赋予其它特性(耐水分穿透性、耐氧穿透性、遮光性、阻热性及耐冲击性等)为目的,于热塑性树脂(层)上层叠其它层(称为基材层)。此时,一般而言,仅需如图 1 所示,依序层叠基材层/热塑性树脂层/疏水性氧化物微粒而制成 3 层结构即可。

[0095] 使用基材层时,基材层可采用公知材料。例如,可适于使用:纸、合成纸、树脂膜、附有蒸镀层的树脂膜、合成树脂板、铝箔、其它金属箔、金属板、纺布、无纺布、皮、合成皮革、木材、玻璃板等的单体或这些的复合材料/层叠材料。

[0096] 于基材层上,公知的包装材料、建材、服饰材料及日用品等所采用的各层也可层叠于任意位置。可列举如:印刷层、印刷保护层(所谓的 OP 层)、着色层、胶粘剂层、胶粘强化层、底漆涂层、固定涂层、防滑剂层、滑剂层及防雾剂层等。

[0097] 基材层的层叠方法以及基材层与热塑性树脂层的层叠方法也未受限,例如,可采用干式层叠法、挤压层叠法、湿式层叠法及加热层叠法等公知方法。

[0098] 欲使热塑性树脂层作为热胶粘层发挥功能时,可采用公知的热胶粘性材料。例如,除了公知的密封膜以外,可采用由漆型胶粘剂、易剥离(easy-peeling)胶粘剂及热熔胶粘剂等的胶粘剂所形成的层。即,于本发明说明书中,热塑性树脂也包含含有树脂成分的公知热胶粘剂。于第 1 发明中,其中尤以采用漆型胶粘剂或热熔胶粘剂为宜,特别优选采用漆型胶粘剂所形成的热胶粘层。形成热熔层时,于熔融状态下涂布热熔胶粘剂后,只要于冷却固化前赋予疏水性氧化物微粒,即可使疏水性氧化物微粒直接附着在热胶粘层上,因此,第 1

发明的层叠体（或包装材料）可容易地连续生产。

#### [0099] 填充粒子

[0100] 第1发明中,也可依需要而使热塑性树脂层含有填充粒子。可通过使填充粒子分散于热塑性树脂层中,来赋予热塑性树脂层更优异的耐磨耗性等。

[0101] 填充粒子可采用包含有机成分及无机成分中的至少1种成分的填充粒子。

[0102] 作为无机成分,例如,可适于使用1) 铝、铜、铁、钛、银及钙等的金属或是含有这些的合金或者间金属化合物(intermetallic compound)、2) 氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛及氧化铁等氧化物、3) 磷酸钙及硬脂酸钙等无机酸盐或有机酸盐、4) 玻璃、5) 氮化铝、氮化硼、碳化硅及氮化硅等陶瓷等。

[0103] 作为有机成分,举例来说可使用丙烯酸系树脂、聚氨酯系树脂、密胺系树脂、胺基树脂、环氧树脂、聚乙烯系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚丙烯系树脂、聚酯系树脂、纤维素系树脂、氯乙烯系树脂、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙酯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、聚丙烯腈及聚酰胺等有机高分子成分(或树脂成分)。

[0104] 第1发明的填充粒子除了无机成分所构成的粒子或有机成分所构成的粒子以外,尚可使用含有无机成分及有机成分两者的粒子。其中特别是以使用丙烯酸系树脂粒子、亲水性二氧化硅粒子、磷酸钙粒子、碳粉、烧成钙粒子、未烧成钙粒子及硬脂酸钙粒子等中的至少1种粒子更佳。

[0105] 填充粒子的平均粒径(利用雷射绕射式粒度分布计)宜为 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度,且更宜为 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ ,而以 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 最佳。小于 $0.5 \mu\text{m}$ 时,在处理性及所述的凹凸形成等观点上不适合。另一方面,超过 $100 \mu\text{m}$ 时,在填充粒子脱落及分散性等观点上不适合。

[0106] 填充粒子的形状并未受限,例如可为球状、旋转椭圆柱状、不规则形状、泪滴状、扁平状、中空状及多孔质状等中的任一者均可。

[0107] 热塑性树脂层中的填充粒子含量可依热塑性树脂或填充粒子种类、所需物性等而予以适当变更,但一般而言,以固体成分重量基准计,宜为 $1 \sim 80$ 重量%,更宜为 $3 \sim 50$ 重量%。

[0108] 含有填充粒子的方法并未特别受限,但一般而言可列举如,在用于形成热塑性树脂层的原料(含热塑性树脂的组成物)中添加填充粒子的方法等。混合方法可为干式混合或湿式混合中的任一者。一般而言,热塑性树脂层的主成分为由1) 热塑性树脂或构成其的单体或是寡聚物、2) 溶剂以及3) 依需要而定的交联剂等所构成,因此仅需在这些的混合物中添加填充粒子并予以混合即可。

#### [0109] 疏水性氧化物微粒

[0110] 附着于热塑性树脂层的疏水性氧化物微粒的一次平均粒径通常为 $3 \sim 100\text{nm}$ ,宜为 $5 \sim 50\text{nm}$ ,更宜为 $5 \sim 20\text{nm}$ 。通过使一次平均粒径为上述范围,疏水性氧化物微粒将呈适度的凝集状态,而可将空气等气体保持于该凝集体中的空隙中,结果是,可获得优异的非附着性。即,该凝集状态即使在附着于热塑性树脂层后也可维持,因此可发挥优异的非附着性。于本发明中,疏水性氧化物微粒可附着于热塑性树脂(层)的单面或双面上。

[0111] 另外,于第1发明中,可通过扫描型电子显微镜(FE-SEM)来实施一次平均粒径的测定,扫描型电子显微镜的解析能力较低时,也可并用穿透型电子显微镜等其它电子显微镜来实施。具体来说,粒子形状呈球状时以其直径计,非球状时则将其最长径与最短径的平

均值视为直径,通过扫描型电子显微镜等作观察,以任意选出的 20 个粒子的直径平均值作为一次平均粒径。

[0112] 疏水性氧化物微粒的比表面积(BET法)并未特别受限,但通常为 $50 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ,特别是宜为 $100 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0113] 疏水性氧化物微粒仅需具有疏水性即可,并未特别受限,也可为通过表面处理而疏水化者。例如,也可使用利用硅烷偶合剂将亲水性氧化物微粒等施加表面处理而使表面状态呈疏水性的微粒。氧化物的种类也仅需为具有疏水性者即可,并不受限制。例如,可使用二氧化硅(silica)、氧化铝及氧化钛等中的至少 1 种。这些可采用公知产品或市售品。例如,二氧化硅可列举如:产品名“AEROSIL R972”、“AEROSIL R972V”、“AEROSIL R972CF”、“AEROSILR974”、“AEROSIL RX200”、“AEROSIL RY200”(以上为 Nippon Aerosil Co.,Ltd. 制)、“AEROSIL R202”、“AEROSILR805”、“AEROSIL R812”、“AEROSIL R812S”、(以上为 Evonik Degussa GmbH 制)等。氧化钛可例示如产品名“AEROXIDE TiO<sub>2</sub> T805”(Evonik Degussa GmbH 制)等。氧化铝则可例示如:以硅烷偶合剂处理产品名“AEROXIDE Alu C”(Evonik Degussa GmbH 制)等而使粒子表面呈疏水性的微粒。

[0114] 在这些物质中,优选使用疏水性二氧化硅微粒。特别是就可获得更优异的非附着性的观点出发,以表面具有三甲基硅烷基的疏水性二氧化硅微粒为佳。与其相应的市售品则可列举如所述“AEROSIL R812”、“AEROSILR812S”(均为 Evonik Degussa GmbH 制)等。

[0115] 附着于热塑性树脂层的疏水性氧化物微粒的附着量(干燥后重量)并未特别受限,通常宜为 $0.01 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ,且更宜为 $0.2 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ ,而以 $0.2 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 最佳。通过设定在上述范围内,不仅可长期获得更优异的非附着性,且在抑制疏水性氧化物微粒的脱落及成本等观点上,将更为有利。附着于热塑性树脂层的疏水性氧化物微粒宜形成具有三维网状结构的多孔质层,且其厚度宜为 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 程度,更宜为 $0.2 \sim 2.5\mu\text{m}$ 程度。通过在此种多孔质状的层状态下附着,可使该层含有更多空气,而可发挥更优异的非附着性。

[0116] 此外,疏水性氧化物微粒可附着在热塑性树脂层的整个面(位于基材层侧的相反侧的面的整个面),也可附着在热塑性树脂层中的热粘接区域(所谓的胶粘区域)以外的区域。于本发明中,即使是附着在热塑性树脂层的整个面时,存在于热粘接区域上的绝大部分或是全部的疏水性氧化物微粒会埋没在该热塑性树脂层中,热粘接不会受到妨碍,因此即便是工业生产上也以附着在热塑性树脂层的整个面为佳。

#### [0117] 包装材料及其它用途

[0118] 第 1 发明的层叠体可直接或是经加工后使用在以包装材料为首的其它各种用途中。其它用途只要是要求非附着性、防污性、疏水性等的领域即无限制,可列举如桌布、餐巾、围裙、桌罩、地垫、壁布、壁纸、标签、剥离纸、吊牌、椅罩、防水片、伞、滑雪用具、建材、床罩、鞋表面材料、靴罩、防水衣、疏水膜及疏水片材等。

#### [0119] 2. 层叠体、包装材料的制造方法

[0120] 举例来说,第 1 发明的层叠体(包装材料)可通过制造至少具有热塑性树脂层的层叠体或包装材料的方法来获得,该方法包含:使一次平均粒径为 $3 \sim 100\text{nm}$ 的疏水性氧化物微粒附着于该热塑性树脂层表面的工序(以下也称为“附着工序”)。

[0121] 热塑性树脂层只要是膜状或片状者即可直接使用。还可依需要而通过公知的方法层叠公知的基材层。例如,对于单层基材或是通过干式层叠法、挤压层叠法、湿式层叠法及

加热层叠法等制出的层叠材料,以所述 1. 中所说明的方法形成热塑性树脂层即可。使用填充粒子时,如上所述,仅需使用于形成热塑性树脂层的原料预先含有填充粒子即可。

[0122] 实施疏水性氧化物微粒的附着工序的方法并未特别受限。例如,可采用辊涂法、凹版涂模法、棒涂法、刮刀成膜法、刷毛涂布法及粉体静电涂布法等公知方法。采用辊涂法时,可通过使用使疏水性氧化物微粒分散于溶剂而成的分散体,在热塑性树脂层上形成涂膜后予以干燥的方法来实施附着工序。此时的溶剂并未受限,除了水之外,可适当选择例如醇类(乙醇)、环己烷、甲苯、丙酮、IPA、丙二醇、己二醇、丁基二甘醇、1,5-戊二醇、正戊烷、正己烷及己醇等有机溶剂。此时,也可并用微量的分散剂、着色剂、沉淀防止剂及黏度调整剂等。疏水性氧化物微粒对于溶剂的分散量通常为 10 ~ 100g/L 程度即可。干燥时采用自然干燥及强制干燥(加热干燥)中的任一者均可,但工业上以强制干燥为宜。干燥温度只要在不影响热塑性树脂层的范围内即不受限,但通常宜在 150℃ 以下,且以 80 ~ 120℃ 尤佳。

[0123] 于第 1 发明的制造方法中,也可在所述附着工序中及 / 或附着工序后加热层叠体。可通过加热层叠体使疏水性氧化物微粒相对于热塑性树脂层的附着力(固定力)进一步提高。此时,加热温度 T 可根据热塑性树脂层的种类等予以适当设定,通常相对于所用的热塑性树脂层的熔点  $T_m$ (熔融开始温度)℃,宜在  $T_m-50 \leq T \leq T_m+50$  的范围内。

[0124] 如此制得的层叠体可直接或经加工后供作包装材料使用。加工方法可采用与公知包装材料相同的方法。例如,即使施加压纹加工、半切加工、缺口加工等也不会有所妨碍。

[0125] < 第 2 发明 >

[0126] 1. 非附着性容器

[0127] 第 2 发明的非附着性容器为用于收容内容物的容器,其中:至少在容器与内容物接触的一部分面或整个面上,附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0128] 首先,第 2 发明的容器主体仅需为可收容内容物者即可,可使用现有产品或市售品。其材质也未受限,例如,除了玻璃容器、陶器、纸容器、塑料容器、金属容器及木质容器之外,也可为这些的 2 种以上复合材料所构成的容器等,可为其中的任一材质。此外,举例来说,容器主体的形态可为皿状、托盘状、袋状、杯状、瓶状、锅状、箱状、桶状、近圆柱状、包装纸(包装用叶)等的公知形态。此外,容器主体优选由成型体所构成的容器。例如,可列举如纸、塑料或金属的成型体所构成的容器。另外,容器主体也可例示如:由含有刚性材料所构成的层的层叠材料所构成的容器。此外,第 2 发明中,作为非附着性容器,优选排除“一种包装材料,其为由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料,其中,所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠,且在所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。”除外。

[0129] 第 2 发明的非附着性容器的特征在于:在容器的至少与内容物接触的一部分面上或整个面上,附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。此时,容器主体的未与内容物接触的面也可附着有该疏水性氧化物微粒,另外,即使附着于整个面(即,包含未与内容物接触的面的整个面)也不造成妨碍。此外,可附着在与内容物接触的面的一部分上,也可附着于该面的整个面上(全面)。

[0130] 附着在第 2 发明的非附着性容器的疏水性氧化物微粒几乎无法以肉眼识别,故而呈透明乃至半透明。因此,容器主体采用透明玻璃容器或接近透明的塑料容器时,即使于疏水性氧化物微粒附着后,也可维持其透明性。除此之外,容器内面具有图案及花纹等时,

可透过疏水性氧化物微粒（或其它层）来识别其图案及花纹等。

[0131] 第 2 发明中,也可采用第 1 发明的含有含填充粒子的热塑性树脂层的层叠体。也即,也包含了下述发明,即:

[0132] 一种由含有含填充粒子的热塑性树脂层的层叠体所构成的容器,其中,在容器的至少与内容物接触的一部分面上或整个面上,附着有所述疏水性氧化物微粒。

[0133] 举例来说,此种容器可使用已预先使填充粒子包含在欲附着疏水性氧化物微粒的部分的热塑性树脂,再以例如膜内 (in-mold) 成形、涂布、熔射、喷雾、转印、嵌入及贴合等方法形成热塑性树脂层,使疏水性氧化物微粒附着于该已形成的部分上,由此,可与第 1 发明相同地,使良好疏水性及非附着性得以更有效地持续。热塑性树脂及填充粒子可采用与第 1 发明所说明的内容相同的构成的物质。即,可采用与第 1 发明所述的热塑性树脂(层)及填充粒子相同的构成的物质,且优选使用第 1 发明中所述的优选范围内的构成的物质。

[0134] 此外,形成含填充粒子的热塑性树脂层的区域并未特别受限。例如,1) 仅附着于疏水性氧化物微粒的区域、2) 也包含不附着疏水性氧化物微粒的部分的区域及 3) 整个面(内面整个面)等中的任一者均可。

[0135] 图 4 表示第 2 发明的非附着性容器的截面构造示意图。图 4 的非附着性容器中,容器主体 4 的收容内容物侧的面(底面及部分侧面)附着有一次平均粒径为 3~100nm 的疏水性氧化物微粒 3。疏水性氧化物微粒 3 附着并固定于容器主体 4。即,疏水性氧化物微粒以即使在疏水性氧化物微粒与内容物接触也不会脱落的程度附着。图 4 中,疏水性氧化物微粒 3 也可含有一次粒子,但优选含有多量的一次粒子的凝集体(二次粒子)。特别是,疏水性氧化物微粒宜形成由三维网状结构所构成的多孔质层。也即,容器主体 4 的至少一部分表面上宜层叠有:由疏水性氧化物微粒形成的三维网状结构所构成的多孔质层。

[0136] 图 5 中表示将内容物填充于第 2 发明的非附着性容器中并将盖构件予以热粘接,从而密封了内容物的截面构造示意图。此外,图 5 省略记载疏水性氧化物微粒 3。容器 4 中填充有内容物 5,并于其开口部与盖的热胶粘层 2 相接触的状态下被密封。此时,即使是在容器的开口部表面附着有疏水性氧化物微粒的情况下,在进行热粘接时,存在于热粘接区域上的疏水性氧化物微粒会被埋入热胶粘层中,热胶粘层与容器主体 4 将会直接接触,进而可进行热粘接。此外,容器主体 4 的材质为热可塑性塑料时,例如,可与同种塑料所构成的盖熔融。

[0137] 此外,盖构件的材质并未特别受限,可采用公知材料或是层叠材料,仅需根据容器主体 4 的材质或所要求特性予以适当选择即可。例如,可适用纸、合成纸、树脂膜、附有蒸镀层的树脂膜、铝箔等的单体或是这些的复合材料、层叠材料。

[0138] 这些材料中,在公知的盖构件中所采用的各层可层叠于任意位置。可列举如印刷层、印刷保护层(所谓的 OP 层)、着色层、热胶粘层、胶粘剂层、胶粘强化层、底漆涂层、固定涂层、防滑剂层、滑剂层及防雾剂层等。

[0139] 此外,虽然图 5 中使用热胶粘性盖构件,但并不限于此,也可采用其它公知类型的物。例如,可适用嵌合盖、螺盖、包覆膜(wrap film)、热收缩性膜、型砧盖及帽盖(cap)等。当然,也可使疏水性氧化物微粒附着于这些盖构件的内面及/或外面。

[0140] 附着于容器主体 4 的疏水性氧化物微粒的一次平均粒径通常为 3~100nm,且宜为 5~50nm,更宜为 5~20nm。通过使一次平均粒径于上述范围内,疏水性氧化物微粒将呈适

度的凝集状态,而可将空气等气体保持于该凝集体中的空隙,结果是,可获得优异的非附着性。即,该凝集状态即使是在附着于容器主体后也可维持,因此可发挥优异的非附着性。

[0141] 另外,于第2发明中,可通过扫描型电子显微镜(FE-SEM)来实施一次平均粒径的测定,扫描型电子显微镜的解析能力较低时,也可并用穿透型电子显微镜等其它电子显微镜来实施。具体来说,粒子形状呈球状时以其直径计,非球状时则将其最长径与最短径的平均值视为直径,通过扫描型电子显微镜等作观察,以任意选出的20个粒子的直径平均值作为一次平均粒径。

[0142] 疏水性氧化物微粒的比表面积(BET法)并未特别受限,但通常为 $50 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ,特别是宜为 $100 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0143] 疏水性氧化物微粒仅需具有疏水性即可,并未特别受限,也可为通过表面处理而疏水化者。例如,也可使用利用硅烷偶合剂将亲水性氧化物微粒等施加表面处理而使表面状态呈疏水性的微粒。氧化物的种类也仅需为具有疏水性者即可,并不受限制。例如,可使用二氧化硅(silica)、氧化铝及氧化钛等中的至少1种。这些可采用现有产品或市售品。例如,二氧化硅可列举如:产品名“AEROSIL R972”、“AEROSIL R972V”、“AEROSIL R972CF”、“AEROSIL R974”、“AEROSIL RX200”、“AEROSIL RY200”(以上为Nippon Aerosil Co.,Ltd.制)、“AEROSIL R202”、“AEROSIL R805”、“AEROSIL R812”、“AEROSIL R812S”、(以上为Evonik Degussa GmbH制)等。氧化钛可例示如产品名“AEROXIDE TiO<sub>2</sub> T805”(Evonik Degussa GmbH制)等。氧化铝则可例示如:以硅烷偶合剂处理产品名“AEROXIDEAlu C”(Evonik Degussa GmbH制)等而使粒子表面呈疏水性的微粒。

[0144] 于这些物质中,优选疏水性二氧化硅微粒。特别是就可获得更优异的非附着性的观点出发,以表面具有三甲基硅烷基的疏水性二氧化硅微粒为佳。与其相应的市售品则可列举如所述“AEROSIL R812”、“AEROSILR812S”(均为Evonik Degussa GmbH制)等。

[0145] 附着于容器主体的疏水性氧化物微粒的附着量(干燥后重量)并未特别受限,通常宜为 $0.01 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ,且更宜为 $0.2 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ ,而以 $0.3 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 最佳。通过设定在上述范围内,不仅可长期获得更优异的非附着性,且在抑制疏水性氧化物微粒脱落及成本等观点上,将更为有利。附着于容器主体4的疏水性氧化物微粒宜形成具有三维网状结构的多孔质层,且其厚度宜为 $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ 程度,更宜为 $0.2 \sim 2.5\mu\text{m}$ 程度。通过在此种多孔质状的层状态下附着,可使该层含有更多空气,而可发挥更优异的非附着性。

[0146] 2. 非附着性容器的制造方法

[0147] 可通过包含下述工序的方法而制得第2发明的非附着性容器,即:

[0148] 使一次粒子平均径为 $3 \sim 100\text{nm}$ 的疏水性氧化物微粒附着于容器主体的至少与内容物接触的一部分面上或容器主体的整个面上。

[0149] 容器主体如前所述可采用公知容器。实施附着工序的方法并未特别受限。例如,可采用浸渍、刷毛涂布法、辊涂法及粉体静电涂布法等公知方法。采用浸渍、刷毛涂布或辊涂法时,可通过使用让疏水性氧化物微粒分散于溶剂而成的分散体,并于容器主体上形成涂膜后予以干燥的方法来实施附着工序。此时的溶剂并未受限,除了水之外,可适当选择例如醇类(乙醇)、环己烷、甲苯、丙酮、IPA、丙二醇、己二醇、丁基二甘醇、1,5-戊二醇、正戊烷、正己烷及己基醇等的有机溶剂。此时,也可并用微量的分散剂、着色剂、沉淀防止剂及黏度调整剂等。疏水性氧化物微粒相对于溶剂的分散量通常为 $10 \sim 100\text{g}/\text{L}$ 程度即可。干燥时

采用自然干燥及强制干燥（加热干燥）中的任一者均可，但工业上以强制干燥为宜。干燥温度也依容器材质而定，并未特别受限，但从使非附着性持续的观点来看，通常宜在 250℃ 以下，且以 120 ~ 200℃ 尤佳。

[0150] 于第 2 发明的制造方法中，也可在所述附着工序中及 / 或附着工序后加热主体。可通过加热容器主体使疏水性氧化物微粒的附着力（固定力）更为提高。此时，加热温度并未特别受限，通常为 120 ~ 200℃ 程度即可。

[0151] 此外，第 2 发明的制造方法也可于使疏水性氧化物微粒附着的工序前，含有形成含填充粒子的热塑性树脂层的工序。例如，也可含有下述工序：对于非附着性容器中欲附着疏水性氧化物微粒的部分，使用含有填充粒子的热塑性树脂组成物，预先以膜内（in-mold）成形、涂布、熔射、喷雾、转印、嵌入及贴合等方法，形成热塑性树脂层。可通过上述附着工序使疏水性氧化物微粒附着于该已形成的部分上。由此，可提供使良好疏水性及非附着性更有效持续的非附着性容器。热塑性树脂及填充粒子可采与在第 1 发明所说明的内容相同构成的物质。换言之，可采用与第 1 发明所述的热塑性树脂及填充粒子相同的构成的物质，且优选使用第 1 发明所述的较佳范围内的构成的物质。

[0152] 此外，形成含填充粒子的热塑性树脂层的区域并未特别受限。例如，可为仅附着疏水性氧化物微粒的部分，也可包含不附着疏水性氧化物微粒的部分，也可为整个面。

[0153] < 第 3 发明 >

[0154] 1. 包装材料

[0155] 第 3 发明的包装材料为由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料，其中：所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠，且所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上，附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒。

[0156] 图 6 表示第 3 发明的包装材料的截面构造示意图。图 6 的包装材料由在基材层 1 上层叠有热胶粘层 2 的层叠体构成。热胶粘层 2 层叠于包装材料（层叠体）的一侧的最外层。最外层的热胶粘层 2 中，未与其它层（图 6 为基材层）邻接侧的面（最外表面）上附着有一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒 3。疏水性氧化物微粒 3 附着并固定于热塑性树脂层 2。也即，疏水性氧化物微粒以即使疏水性氧化物微粒与内容物接触也不会脱落的程度附着。于图 6 中，疏水性氧化物微粒 3 也可含有一次粒子，但仍以含有多量的一次粒子的凝集体（二次粒子）为宜。特别是，疏水性氧化物微粒更宜形成由三维网状结构所构成的多孔质层。即，热塑性树脂层 2 上宜层叠有疏水性氧化物微粒形成的由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0157] 图 7 表示使用第 3 发明的包装材料作为容器盖构件而制出的包装体的截面构造示意图。另外，于图 7 中，省略了疏水性氧化物微粒 3 的标记。容器 4 为以填充有内容物 5 且其开口部与包装材料的热胶粘层 2 接触的状态下被密封。即，第 3 发明的包装材料可在附着在热胶粘层 2 的疏水性氧化物微粒能够与内容物 5 接触的状态下使用。即使是此种状况，热胶粘层 2 受到疏水性氧化物微粒的保护，而具有优异的非附着性，即便内容物接触（或接近）于热胶粘层 2 附近，内容物对热塑性树脂层附着时，也会受到疏水性氧化物微粒（或由疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层）阻隔并且弹开。因此，不会处于内容物附着在热胶粘层的状态，因为内容物会被疏水性氧化物微粒（或疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层）弹开而回到容器内。此外，容器 4 的材质可适当地选自金属、合成树脂、玻璃、纸及这些



的复合材料等,并可依该材质来适当调整热胶粘层的种类及成分等。如此,第3发明的包装材料可适用于下述制品:在内容物可与热胶粘层侧的最外表面(特别是疏水性氧化物微粒(或疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层))接触的状态下,该内容物被包装材料包装而成的制品。

[0158] 基材层可采用公知材料或层叠材料。例如,可适于使用:纸、合成纸、树脂膜、附有蒸镀层的树脂膜、铝箔等的单体或这些的复合材料/层叠材料。

[0159] 这些材料中,公知的包装材料所采用的各层也可层叠于任意位置。可列举如:印刷层、印刷保护层(所谓的OP层)、着色层、胶粘剂层、胶粘强化层、底漆涂层、固定涂层、防滑剂层、滑剂层及防雾剂层等。

[0160] 使用基材层时的层叠方法也未受限,例如,可采用干式层叠法、挤压层叠法、湿式层叠法及加热层叠法等公知方法。

[0161] 基材层的厚度并未受限,从包装材料的强度、柔软性及成本等观点来看,通常仅需于15~500 $\mu\text{m}$ 的范围内适当设定即可。

[0162] 热胶粘层可采用公知材料。例如,除了公知的密封膜以外,可采用由漆型胶粘剂、易剥离(easy-peeling)胶粘剂及热熔胶粘剂等的胶粘剂所形成的层。于本发明中,其中尤以采用漆型胶粘剂或热熔胶粘剂为宜,特别是,可优选采用漆型胶粘剂所形成的热胶粘层(热熔层)。形成热熔层时,于熔融状态下涂布热熔胶粘剂后,只要在冷却固化前赋予疏水性氧化物微粒,即可使疏水性氧化物微粒直接附着在热胶粘层上,因此,第3发明的包装材料可容易地连续生产。

[0163] 热胶粘层的厚度并未特别限制,但从密封性、生产性及成本等观点来看,通常宜为2~150 $\mu\text{m}$ 程度。特别是,本发明的包装材料在进行热粘接时,存在于热粘接区域上的疏水性氧化物微粒会埋入热胶粘层中,热胶粘层会成为最外表面,进而可进行热粘接。因此,在上述厚度范围内时,宜设定为可使疏水性氧化物微粒尽可能多量地埋入热胶粘层中的厚度。

[0164] 附着于热胶粘层的疏水性氧化物微粒的一次平均粒径通常为3~100nm,且宜为5~50nm,而更宜为5~20nm。通过使一次平均粒径为上述范围,疏水性氧化物微粒将呈适度的凝集状态,而可将空气等气体保持于该凝集体中的空隙中,结果是,可获得优异的非附着性。即,该凝集状态即使在附着于热胶粘层后也可维持,因此可发挥优异的非附着性。

[0165] 另外,第3发明中,可通过扫描型电子显微镜(FE-SEM)来实施一次平均粒径的测定,扫描型电子显微镜的解析能力较低时,也可并用穿透型电子显微镜等其它电子显微镜来实施。具体来说,粒子形状呈球状时以其直径计,非球状时则将其最长径与最短径的平均值视为直径,通过扫描型电子显微镜等作观察,以任意选出的20个粒子的直径平均值作为一次平均粒径。

[0166] 疏水性氧化物微粒的比表面积(BET法)并未特别受限,但通常为50~300 $\text{m}^2/\text{g}$ ,特别是宜为100~300 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0167] 疏水性氧化物微粒仅需具有疏水性即可,并未特别受限,也可为通过表面处理而疏水化者。例如,也可使用利用硅烷偶合剂将亲水性氧化物微粒等施加表面处理而使表面状态呈疏水性的微粒。氧化物的种类也仅需为具有疏水性者即可,并不受限制。例如,可使用二氧化硅(silica)、氧化铝及氧化钛等中的至少1种。这些可采用公知或市

售品。例如,二氧化硅可列举如:产品名”AEROSIL R972”、”AEROSIL R972V”、”AEROSIL R972CF”、”AEROSIL R974”、”AEROSIL RX200”、”AEROSIL RY200”(以上为 Nippon Aerosil Co.,Ltd. 制)、”AEROSIL R202”、”AEROSIL R805”、”AEROSIL R812”、”AEROSIL R812S”、(以上为 Evonik Degussa GmbH 制)等。氧化钛可例示如产品名”AEROXIDE TiO<sub>2</sub> T805”(Evonik Degussa GmbH 制)等。氧化铝则可例示如:以硅烷偶合剂处理产品名”AEROXIDE Alu C”(Evonik Degussa GmbH 制)等而使粒子表面呈疏水性的微粒。

[0168] 于这些物质中,尤其优选使用疏水性二氧化硅微粒。特别是就可获得更优异的非附着性的观点而言,以表面具有三甲基硅烷基的疏水性二氧化硅微粒为佳。与其相应的市售品则可列举如所述”AEROSIL R812”、AEROSIL R812S”(均为 Evonik Degussa GmbH 制)等。

[0169] 附着于热胶粘层的疏水性氧化物微粒的附着量(干燥后重量)并未特别受限,通常宜为 0.01 ~ 10g/m<sup>2</sup>,且更宜为 0.2 ~ 1.5g/m<sup>2</sup>,而以 0.3 ~ 1g/m<sup>2</sup> 最佳。通过设定在上述范围内,不仅可长期获得更优异的非附着性,且在抑制疏水性氧化物微粒脱落及成本等观点上,将更为有利。附着于热胶粘层的疏水性氧化物微粒宜形成具有三维网状结构的多孔质层,且其厚度宜为 0.1 ~ 5 μm 程度,更宜为 0.2 ~ 2.5 μm 程度。通过在此种多孔质状的层状态下附着,可使该层含有更多空气,而可发挥更优异的非附着性。

[0170] 此外,疏水性氧化物微粒可附着在热胶粘层的整个面(位于基材层侧的相反侧的面的整个),也可附着在热胶粘层中的热粘接区域(所谓的胶粘区域)除外的区域。本发明中,即使是附着在热胶粘层整个面时,存在于热粘接区域上的绝大部分或是全部的疏水性氧化物微粒会埋没在该热胶粘层中,热粘接不会受到妨碍,因此即便是工业生产上也以附着在热胶粘层整个面为佳。

[0171] 2. 包装材料的制造方法

[0172] 第 3 发明的包装材料优选通过下述包装材料的制造方法而制得,该方法为用于制造由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料的方法,其中,包括使一次平均粒径为 3 ~ 100nm 的疏水性氧化物微粒附着于该热胶粘层表面的工序(以下也称为”附着工序”)。

[0173] 层叠体的制造本身可通过公知方法实施。例如,仅需对单层基材或通过干式层叠法、挤压层叠法、湿式层叠法及加热层叠法等而制出的层叠材料,通过所述 1. 所说明的方法形成热胶粘层即可。

[0174] 实施附着工序的方法并未特别受限。例如,可采用辊涂法、凹版涂模法、棒涂法、刮刀成膜法、刷毛涂布法及粉体静电涂布法等公知方法。采用辊涂法时,可通过使用让疏水性氧化物微粒分散于溶剂而成的分散体,并在容器主体上形成涂膜后予以干燥的方法来实施附着工序。此时溶剂并未受限,除了水之外,可适当选择例如醇类(乙醇)、环己烷、甲苯、丙酮、IPA、丙二醇、己二醇、丁基二甘醇、1,5-戊二醇、正戊烷、正己烷及己基醇等的有机溶剂。此时,也可并用微量的分散剂、着色剂、沉淀防止剂及黏度调整剂等。疏水性氧化物微粒对于溶剂的分散量通常为 10 ~ 100g/L 程度即可。干燥时可采用自然干燥及强制干燥(加热干燥)中的任一者,但工业上以强制干燥为宜。干燥温度仅需在不对热胶粘层造成影响的范围即不受限制,但通常宜在 150℃ 以下,且以 80 ~ 120℃ 尤佳。

[0175] 于第 3 发明的制造方法中,也可在所述附着工序中及 / 或附着工序后加热层叠体。

可通过加热层叠体使疏水性氧化物微粒的附着力（固定力）更为提高。此时，加热温度 T 可根据热胶粘层的种类等而予以适当设定，通常相对于所用热胶粘层的熔点  $T_m$ （熔融开始温度） $^{\circ}\text{C}$ ，宜在  $T_m-50 \leq T \leq T_m+50$  的范围内。此外，第 3 发明的包装材料与公知包装材料相同，可依需要而施加压纹加工、半切加工、缺口加工等，即使如此也不会有所妨碍。

[0176] < 第 4 发明 >

[0177] 1. 包装材料

[0178] 第 4 发明的包装材料为由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料，其特征在于：所述热胶粘层作为包装材料的一个面的最外层而层叠，所述基材层及热胶粘层中的至少一个含有氧吸收剂，所述热胶粘层的未与其它层邻接的最外表面上附着有一次平均粒径为  $3 \sim 100\text{nm}$  的疏水性氧化物微粒。

[0179] 图 9 表示第 4 发明的一实施方式的包装材料的截面构造示意图。图 9 的包装材料由在基材层 1 上层叠有热胶粘层 2 的层叠体所构成。热胶粘层 2 层叠于包装材料（层叠体）的一侧的最外层。该包装材料中，氧吸收剂 6 包含于热胶粘层 2 中。其中，氧吸收剂 6 的部分粒子也存在于基材层 1 与热胶粘层 2 之间。最外层的热胶粘层 2 中，未与其它层（图 9 为基材层）邻接侧的面（最外表面）上附着有一次平均粒径为  $3 \sim 100\text{nm}$  的疏水性氧化物微粒 3。疏水性氧化物微粒 3 附着并固定于热塑性树脂层 2。也即，疏水性氧化物微粒以即使疏水性氧化物微粒与内容物接触也不会脱落的程度附着。于图 9 中，疏水性氧化物微粒 3 可含有一次粒子，但仍以含有多量一次粒子的凝集体（二次粒子）为宜。特别是，疏水性氧化物微粒优选形成由三维网状结构所构成的多孔质层。即，热塑性树脂层 2 上宜层叠有疏水性氧化物微粒形成的由三维网状结构所构成的多孔质层。

[0180] 图 10 表示使用第 4 发明的包装材料作为容器盖构件而制出的包装体的截面构造示意图。另外，图 10 中，省略了疏水性氧化物微粒 3 及氧吸收剂 6 的标记。容器 4 以填充有内容物 5 且其开口部与包装材料的热胶粘层 2 接触的状态下被密封。即，第 4 发明的包装材料可在附着在热胶粘层 2 的疏水性氧化物微粒能够与内容物 5 接触的状态下使用。即使是此种状况下，热胶粘层 2 会受到疏水性氧化物微粒保护，而具有优异的非附着性，即便内容物接触（或接近）于热胶粘层 2 附近，内容物对热塑性树脂层附着时，也会受到疏水性氧化物微粒（或由疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层）的阻隔并且弹开。因此，不会处于内容物附着在热胶粘层的状态，因为内容物会被疏水性氧化物微粒（或疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层）弹开而回到容器内。此外，容器 4 的材质可适当地选自金属、合成树脂、玻璃、纸及这些的复合材料等，并可依该材质来适当调整热胶粘层的种类及成分等。

[0181] 基材层可采用公知材料或层叠材料。例如，适于使用：纸、合成纸、树脂膜、附有蒸镀层的树脂膜、铝箔等单体或这些的复合材料 / 层叠材料。

[0182] 这些材料中，公知的包装材料所采用的各层也可层叠于任意位置。可列举如：印刷层、印刷保护层（所谓的 OP 层）、着色层、胶粘剂层、胶粘强化层、底漆涂层、固定涂层、防滑剂层、滑剂层及防雾剂层等。此外，也可依需要而层叠含有后述氧吸收剂的树脂层。

[0183] 使用层叠材料时的层叠方法也未受限，例如，可采用干式层叠法、挤压层叠法、湿式层叠法及加热层叠法等公知方法。

[0184] 基材层的厚度并未受限，从包装材料的强度、柔软性及成本等观点来看，通常仅需于  $15 \sim 500 \mu\text{m}$  的范围内适当设定即可。

[0185] 热胶粘层可采用公知材料。例如,除了公知的密封膜以外,可采用由漆型胶粘剂、易剥离(easy-peeling)胶粘剂及热熔胶粘剂等的胶粘剂所形成的层。第4发明中,其中尤以采用漆型胶粘剂或热熔胶粘剂为宜,特别是,优选采用漆型胶粘剂所形成的热胶粘层(热熔层)。形成热熔层时,于熔融状态下涂布热熔胶粘剂后,只要于冷却固化前赋予疏水性氧化物微粒,即可使疏水性氧化物微粒直接附着在热胶粘层上,因此,第4发明的包装材料可容易地连续生产。

[0186] 热胶粘层的厚度并未特别限制,但从密封性、生产性及成本等观点来看,通常宜为 $2 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度。特别是,第4发明的包装材料在进行热粘接时,存在于热粘接区域上的疏水性氧化物微粒会埋入热胶粘层中,热胶粘层会成为最外表面,进而可进行热粘接。因此,于上述厚度范围内中,宜设定为可使疏水性氧化物微粒尽可能多量地埋入热胶粘层中的厚度。

[0187] 附着于热胶粘层的疏水性氧化物微粒的一次平均粒径通常为 $3 \sim 100\text{nm}$ ,且宜为 $5 \sim 50\text{nm}$ ,而更宜为 $5 \sim 20\text{nm}$ 。通过使一次平均粒径为上述范围,疏水性氧化物微粒将呈适度的凝集状态,而可将空气等气体保持于该凝集体中的空隙,结果是,可获得优异的非附着性。即,该凝集状态即使在附着于热胶粘层后也可维持,因此可发挥优异的非附着性。

[0188] 另外,于第4发明中,可通过扫描型电子显微镜(FE-SEM)来实施一次平均粒径的测定,扫描型电子显微镜的解析能力较低时,也可并用穿透型电子显微镜等其它电子显微镜来实施。具体来说,粒子形状呈球状时以其直径计,非球状时则将其最长径与最短径的平均值视为直径,通过扫描型电子显微镜等作观察,以任意选出的20个粒子的直径平均值作为一次平均粒径。

[0189] 疏水性氧化物微粒的比表面积(BET法)并未特别受限,但通常为 $50 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ ,特别是宜为 $100 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0190] 疏水性氧化物微粒仅需具有疏水性即可,并未特别受限,也可为通过表面处理而疏水化者。例如,也可使用利用硅烷偶合剂将亲水性氧化物微粒等施加表面处理而使表面状态呈疏水性的微粒。氧化物的种类也仅需为具有疏水性者即可,并不受限制。例如,可使用二氧化硅(silica)、氧化铝及氧化钛等中的至少1种。这些可采用公知或市售品。例如,二氧化硅可列举如:产品名“AEROSIL R972”、“AEROSIL R972V”、“AEROSIL R972CF”、“AEROSIL R974”、“AEROSIL RX200”、“AEROSIL RY200”(以上为Nippon Aerosil Co., Ltd. 制)、“AEROSIL R202”、“AEROSILR805”、“AEROSIL R812”、“AEROSIL R812S”、(以上为Evonik Degussa GmbH制)等。氧化钛可例示如产品名“AEROXIDE TiO<sub>2</sub> T805”(Evonik Degussa GmbH制)等。氧化铝则可例示如:以硅烷偶合剂处理产品名“AEROXIDEAlu C”(Evonik Degussa GmbH制)等而使粒子表面呈疏水性的微粒。

[0191] 于这些物质中,优选使用疏水性二氧化硅微粒。特别是就可获得更优异的非附着性的观点而言,以表面具有三甲基硅烷基的疏水性二氧化硅微粒为佳。与其相应的市售品则可列举如所述“AEROSIL R812”、“AEROSILR812S”(均为Evonik Degussa GmbH制)等。

[0192] 附着于热胶粘层的疏水性氧化物微粒的附着量(干燥后重量)并未特别受限,通常宜为 $0.01 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ ,且更宜为 $0.2 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^2$ ,而以 $0.3 \sim 1\text{g}/\text{m}^2$ 最佳。通过设定在上述范围内,不仅可长期获得更优异的非附着性,且在抑制疏水性氧化物微粒脱落及成本等观点上,将更为有利。附着于热胶粘层的疏水性氧化物微粒优选形成具有三维网状结构的多

孔质层,且其厚度宜为  $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$  程度,更宜为  $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$  程度。通过在此种多孔质状的层状态下附着,可使该层含有更多空气,而可发挥更优异的非附着性。

[0193] 此外,疏水性氧化物微粒可附着在热胶粘层整个面(位于基材层侧的相反侧的面的整个面),也可附着在热胶粘层中的热粘接区域(所谓的胶粘区域)之外的区域。于第4发明中,即使是附着在热胶粘层整个面,存在于热粘接区域上的绝大部分或是全部的疏水性氧化物微粒均会埋没在该热胶粘层中,热粘接不会受到妨碍,因此即便是工业生产上也以附着在热胶粘层整个面为佳。

[0194] 第4发明的包装材料中,氧吸收剂被包含在基材层及热胶粘层中的至少一个中。

[0195] 氧吸收剂本身可使用公知或市售的无机系氧吸收剂或有机系氧吸收剂。更具体来说,可列举:例如以铁、硅及铝等中的至少1种微粉末作为主剂的无机系氧吸收剂;以及例如以抗坏血酸及不饱和脂肪酸等中的至少1种为主剂的有机系氧吸收剂。特别是,以能够不可逆地吸附氧的主剂为佳。此外,无机系氧吸收剂的主剂也可使用在金属粒子的至少一部分表面包覆有树脂成分或氧化物的主剂。例如,金属粒子使用铝系粒子时,一般而言,因铝与氧的反应速度甚快,可用树脂成分包覆铝系粒子表面的部分或全部来控制该速度。此种经树脂成分包覆了的铝系粒子(树脂包覆Al系粒子)本身除了可使用市售品之外,也可通过公知方法予以调制。此外,例如,用氧化物(无机氧化物)进行包覆时也可采用公知方法。更具体而言,除了利用所谓的熔胶凝胶法之外,尚可采用如日本专利第3948934号所记载的方法(调整含铝粒子、有机硅化合物及水解催化物的分散溶液的pH,由此使该有机硅化合物水解,使二氧化硅被膜析出于铝粒子表面,从而获得被氧化物包覆的铝粒子的方法)等。

[0196] 氧吸收剂的含量可根据所需要的氧吸收性能等而予以适当设定,但通常在基材层中或热胶粘剂层中,作为主剂含量宜设为  $0.3 \sim 30$  重量%,且以  $1 \sim 20$  重量%尤佳。通过设定在上述范围内,可于维持所需的热胶粘性等的同时,获得优异的氧吸收性能。

[0197] 氧吸收剂仅需被包含于基材层及热胶粘层中的至少一者即可,但从可更有效地获得氧吸收性能的观点来看,宜至少包含于热胶粘层中。作为使氧吸收剂包含于这些层中的方法,只要可使氧吸收剂均匀分散即不受限制。可列举如:预先使氧吸收剂与用于形成基材层或热胶粘层的原料混合的方法。混合时,可通过公知的混合机或搅拌机等来实施。此时,可采干式混合及湿式混合中的任一方法。

[0198] 以下,对作为氧吸收剂的一个代表例的、主剂使用铝系粒子(或树脂包覆Al系粒子)的无机系氧吸收剂及其优选方式进行说明。

[0199] 铝系粒子仅需表现出特定的氧吸收性能即可,并未特别受限,例如,除了纯铝粒子之外,也可使用各种铝合金粒子等。

[0200] 铝系粒子的平均粒径宜为  $1 \sim 100 \mu\text{m}$  程度。平均粒径小于  $1 \mu\text{m}$  时,则在处理性等观点上并不合适。另一方面,超过  $100 \mu\text{m}$  时,比表面积将缩小,在氧吸收能力的观点上以避免为宜。另外,铝系粒子的形状也未限定,例如,可为球状、旋转椭圆柱体状、不规则形状、泪滴状及扁平状等中的任一者。

[0201] 包覆于铝系粒子表面的树脂成分(聚合物)宜为具有至少1个聚合性双键的寡聚物及使至少2种单体反应而获得的共聚物。各寡聚物或单体的使用量比率可任意设定。

[0202] 构成上述聚合物的寡聚物或单体仅需是具有至少1个聚合性双键者即可,并未特

别受限。

[0203] 具有至少 1 个聚合性双键的单体可列举如：不饱和羧酸（如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、亚甲基丁二酸、焦柠檬酸、顺丁烯二酸或顺丁烯二酸酐）、其腈（如丙烯腈或甲基丙烯腈）或是其酯（如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸羟基乙酯、丙烯酸 2-羟基丙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸丁氧基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸环己酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸羟基乙酯、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙酯、甲基丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸环己酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或四羟甲基甲烷三甲基丙烯酸酯）等。此外，也可例示如环式不饱和化合物（如环己烯）或非环式不饱和化合物（如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、环己烯乙烯单氧化物、二乙烯基苯单氧化物、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或二烯丙基苯）等。

[0204] 举例来说，具有至少 2 个聚合性双键的单体若使用二乙烯基苯、烯丙基苯、二烯丙基苯或其混合物，则稳定性将因交联作用而更为提高（可进行更稳定的皮膜包覆），因此，特别优选使用至少具有 2 个聚合性双键的单体。

[0205] 具有至少 1 个聚合性双键的寡聚物可例示如环氧化 1,2-聚丁二烯、丙烯酸改性聚酯、丙烯酸改性聚醚、丙烯酸改性氨基甲酸酯、丙烯酸改性环氧树脂及丙烯酸改性螺烃（聚合度均是 2~20 左右）。其中，以环氧化 1,2-聚丁二烯及丙烯酸改性聚酯中的至少 1 种为佳。此外，聚合度宜为 3~10 左右。使用寡聚物会使聚合反应缓缓进行，因此反应效率变得极高，比单独使用单体时更为理想。

[0206] 铝系粒子的包覆方法并未特别受限。可列举如：1) 使树脂成分溶解或分散于溶剂中，并使铝系粒子浸渗所得到的溶液或分散液或是浸渍于所得到的溶液或分散液中，之后予以干燥而使树脂成分包覆于粒子表面的方法；以及 2) 调制出含有含可构成特定树脂成分的单体或寡聚物的溶液或分散液、与铝系粒子的混合液后，使所述单体或寡聚物聚合，由此使该聚合物（树脂成分）包覆于粒子表面的方法等。

[0207] 第 4 发明中，特别优选采用所述 2) 的方法。作为此种方法，例如，在调制出有机溶剂中分散有铝系粒子的分散液后，使至少 2 种具有至少 1 个聚合性双键的寡聚物及单体溶解于所述分散液中，于聚合引发剂的存在下加热，由此即可使共聚物包覆于粒子表面。

[0208] 所述有机溶剂可例示如：己烷、庚烷、辛烷、环己烷及矿精等脂肪族烃类；苯、甲苯、及二甲苯等芳香族烃类；氯苯、三氯苯、全氯乙烯及三氯苯等卤化烃类；甲醇、乙醇、正丙醇及正丁醇等醇类；2-丙酮及 2-丁酮等酮类；乙酸乙酯及乙酸丙酯等酯类；四氢呋喃；二乙基醚及乙基丙基醚等。

[0209] 此外，聚合引发剂可使用公知的高温或中温聚合引发剂，例如：二叔丁基过氧化物、乙酰基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、茴香基氢过氧化物及叔丁基过氧化氢等有机过氧化物；或是  $\alpha, \alpha'$ -偶氮二异丁腈等偶氮化合物。

[0210] 聚合反应温度（加热温度）并未受限，一般而言可在 60~200℃ 的范围内作适当设定。

[0211] 此外,第4发明中,也可根据需要而在提高聚合效率等的目的下,例如于氮、氦、氩等惰性气体环境下进行聚合反应。

[0212] 如上述那样生成的树脂包覆 Al 系粒子只要根据需要使用时公知的固液分离方法及纯化方法等予以回收即可。

[0213] 第4发明中,使用铝系粒子作为主剂时,宜使用铝化合物粒子作为副剂。铝化合物可列举如氧化铝(alumina)、氢氧化铝、铝酸盐及铝硅酸盐等中的至少1种。其中,尤宜使用氧化铝。可通过使用氧化铝粒子,利用其催化剂性的作用而表现出更有效的氧吸收性能。

[0214] 铝系粒子与所述副剂的比并未特别受限,但以质量比计宜为3:7~7:3。

[0215] 此外,为了依需要而有效促进铝系粒子的氧吸收作用也可添加电解质。可依需要而适量添加下述物质中的至少1种来作为电解质,例如氧化钙、氢氧化钙、氧化镁、氢氧化镁、氯化钠、氯化钾、氯化钙、碳酸钠及碳酸钙等。

[0216] 另外,铝系粒子吸收氧时,副反应可能会产生氢,此时可依需要而在氧吸收剂中添加1ppm~10质量%范围内的氧化银、钛、沸石、活性碳及硫化物等氢发生抑制剂。

[0217] 再者,为了使铝系粒子的氧吸收反应更为容易,也可依需要而使氧吸收剂中含有5~85质量%的水。

[0218] 2. 包装材料的制造方法

[0219] 举例来说,第4发明的包装材料优选通过下述包装材料的制造方法而制得,该方法为用于制造由至少具有基材层及热胶粘层的层叠体所构成的包装材料的方法,包含:使一次平均粒径为3~100nm的疏水性氧化物微粒附着于该热胶粘层表面的工序(以下也称为“附着工序”)。

[0220] 层叠体的制造本身可通过公知方法实施。例如,仅需对单层基材或通过干式层叠法、挤压层叠法、湿式层叠法及加热层叠法等而制出的层叠材料,通过所述1.所说明的方法形成热胶粘层即可。

[0221] 此外,氧吸收剂可使用所述1.所说明的氧吸收剂。如前所述,仅需预先使这些物质包含在用于形成基材层及/或热胶粘层的原料中即可。

[0222] 实施疏水性氧化物微粒的附着工序的方法并未特别受限。例如,可采用辊涂法、凹版涂模法、棒涂法、刮刀成膜法、刷毛涂布法及粉体静电涂布法等公知方法。采用辊涂法时,可通过使用让疏水性氧化物微粒分散于溶剂而成的分散体,并于容器主体上形成涂膜后予以干燥的方法来实施附着工序。此时溶剂并未受限,除了水之外,可适当选择例如醇类(乙醇)、环己烷、甲苯、丙酮、IPA、丙二醇、己二醇、丁基二甘醇、1,5-戊二醇、正戊烷、正己烷及己基醇等的有机溶剂。此时,也可并用微量的分散剂、着色剂、沉淀防止剂及黏度调整剂等。疏水性氧化物微粒对于溶剂的分散量通常为10~100g/L程度即可。干燥时可采用自然干燥及强制干燥(加热干燥)中的任一者,但工业上以强制干燥为宜。干燥温度仅需在不对热胶粘层造成影响的范围内即不受限制,但通常宜在150℃以下,且以80~120℃尤佳。

[0223] 第4发明的制造方法中,也可在所述附着工序中及/或附着工序后加热层叠体。可通过加热层叠体使疏水性氧化物微粒的附着力(固定力)更为提高。此时,加热温度T可根据热胶粘层的种类等而予以适当设定,通常相对于所用热胶粘层的熔点 $T_m$ (熔融开始温度)℃,宜在 $T_m-50 \leq T \leq T_m+50$ 的范围内。此外,本发明的包装材料与公知的包装材料相同,可依需要而施加压纹加工、半切加工、缺口加工等,即使如此也不会有所妨碍。

[0224] 实施例

[0225] 现说明实施例及比较例,更更具体说明第 1 发明~第 4 发明的特征。但本发明的范围并不局限于实施例。

[0226] < 第 1 发明的实施例 >

[0227] 实施例 1-1 ~ 1-9 及比较例 1-1

[0228] 使疏水性氧化物微粒附着于具有热塑性树脂层的层叠体,而制作出样本。具体来说,如下所述地制作出各样本。

[0229] (1) 层叠体的制作

[0230] ( 实施例 1-1、比较例 1-1)

[0231] 对基重  $55\text{g}/\text{m}^2$  的纸的一面上施加表面印刷及 OP 涂布 (over print coat), 并使用聚氨酯系干式层压胶粘剂 (干燥后重量  $3.5\text{g}/\text{m}^2$ ; 简称为 D), 使已蒸镀有铝的厚度  $16\ \mu\text{m}$  的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (简称为 AL 蒸镀 PET) 的蒸镀面与另一表面贴合。再在该贴合材料的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上, 涂布热密封漆 (主成分: 聚酯系树脂 160 重量份 + 丙烯酸系树脂 10 重量份 + 溶剂 (甲苯 + MEK 的混合溶剂) 40 重量份; 简称为漆) 作为热塑性树脂层, 并进行涂布使其干燥后重量为约  $3\text{g}/\text{m}^2$  (干燥条件为  $150^\circ\text{C} \times 10$  秒)。由此, 获得 "OP/印刷 / 纸 / D/AL 蒸镀 PET/ 漆" 结构的层叠体。

[0232] ( 实施例 1-2 ~ 1-6)

[0233] 在上述热密封漆中再添加丙烯酸树脂珠粒 (平均粒径:  $30\ \mu\text{m}$ , 积水化成工业株式会社) 1 ~ 20 重量份 (示于表中) 并予以混合, 涂布成干燥后重量为  $3\text{g}/\text{m}^2$  (干燥条件为  $150^\circ\text{C} \times 10$  秒), 除此之外与实施例 1-1 同样地制作出层叠体。

[0234] ( 实施例 1-7 ~ 1-8)

[0235] 上述实施例 1-1 中, 再在热密封漆中添加丙烯酸树脂珠粒 (平均粒径:  $15\ \mu\text{m}$ , 积水化成工业株式会社) 10 重量份并予以混合, 涂布成干燥后重量  $3\text{g}/\text{m}^2$  (干燥条件为  $150^\circ\text{C} \times 10$  秒), 除此之外与实施例 1-1 同样地制作出层叠体。

[0236] ( 实施例 1-9)

[0237] 在上述实施例 1-1 中, 再在热密封漆中添加丙烯酸树脂珠粒 (平均粒径:  $8\ \mu\text{m}$ , 积水化成工业株式会社) 10 重量份并予以混合, 涂布成干燥后重量  $3\text{g}/\text{m}^2$  (干燥条件为  $150^\circ\text{C} \times 10$  秒), 除此之外与实施例 1-1 同样地制作出层叠体。

[0238] (2) 疏水性氧化物微粒的附着

[0239] ( 实施例 1-1 ~ 1-9)

[0240] 使疏水性氧化物微粒 (产品名 "AEROSIL R812S", Evonik Degussa GmbH 制, BET 比表面积:  $220\text{m}^2/\text{g}$ , 一次平均粒径:  $7\text{nm}$ ) 5g 分散于乙醇 100mL 中, 调制出涂布液。以棒涂法方式将此涂布液赋予所述 (1) 所制作的层叠体的热塑性树脂层的面上, 使干燥后重量为  $0.11 \sim 0.4\text{g}/\text{m}^2$  (示于表中), 之后于  $100^\circ\text{C}$  下耗费 10 秒左右的时间使其干燥从而使乙醇蒸发, 由此而获得样本 (包装材料)。

[0241] ( 比较例 1-1)

[0242] 将实施例 1-1 的层叠体中未附着有疏水性氧化物微粒者作为试验用样本。

[0243] (3) 观察由疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层

[0244] 以 FE-SEM 观察实施例的包装材料中由疏水性氧化物微粒所构成的层的构造。结



果,无论是哪一个包装材料,均观察到具有疏水性氧化物微粒所形成的三维网状结构的多孔质层。将作为其一例的实施例 1-4 的包装材料的部分截面观察照片示于图 3。予以说明,其它实施例也观察到形成有同样的构造。

[0245] 试验例 1-1(开封强度)

[0246] 针对各实施例及比较例所得的样本,调查开封强度。

[0247] 使用从各包装材料切出盖构件的形状(带有拉环的纵 62mm×横 67mm 的矩形)而成的盖构件,制作包装体。具体而言,于附有凸缘(flange)的聚苯乙烯制容器(成形为凸缘宽 4mm、凸缘外径 60mm×65mm 口、高度约 48mm、内容积约 100cm<sup>3</sup>)的凸缘上将所述盖构件予以热密封,分别制出包装体。所述热密封条件为:于温度 210℃及压力 2kg/cm<sup>2</sup>下,以 1 秒实施 2mm 宽的环状(凹状)密封。从开封起始点开始,以仰角 45 度的方向将各包装体上的盖构件拉环以 100mm/分的速度拉开,将开封时的最大荷重视为开封强度(N),并针对各包装体作 n = 6 点测定,求出其平均值。将其结果示于表 1 及表 2。

[0248] 试验例 1-2(密封性(封缄强度))

[0249] 以试验例 1-1 所制作的包装体作为试验样本,以{乳品及乳制品的成分规格等的相关省令(1979 年(日本昭和 54 年)4 月 16 日厚生省令第 17 号)}的封缄强度试验法为准,进行封缄强度试验。其中,使空气持续流入容器内,测定空气漏泄时的内压(mmHg)。针对各包装体作 n = 3 点测定,但均达到测定上限值 300mmHg 以上。将其结果示于表 1 及表 2。

[0250] 试验例 1-3(初期酸奶非附着性)

[0251] 以各层叠体的热塑性树脂层侧作为试验面,以该面为上面并以夹子固定在水平的平台上,从极近的距离滴落市售的酸奶(产品名“美味里海”软酸奶,固力果乳业株式会社制 1 滴:约 0.4g),再使水平的平台倾斜,酸奶液滴滚落时为合格,使平台倾斜 90 度也不成滴滚落而只朝下流动时则为不合格。将结果示于表 1 及表 2。

[0252] 试验例 1-4(倒立试验)

[0253] 在试验例 1-1 所用的附有凸缘的聚苯乙烯制容器中,分别填充市售酸奶(产品名“美味里海”软酸奶,固力果乳业株式会社制)85g,与试验例 1-1 同样地将盖构件热密封。将各包装体上下颠倒(开口部朝下方的状态)并维持 10 秒后,使各包装体回到上下正常的状态(=开口部朝上方的状态),用手指开封盖构件,并以目视观察各盖构件的热塑性树脂层侧的面的状态。未附着酸奶时为合格,附着有酸奶的状态则为不合格。兹将其结果示于表 1 及表 2。

[0254] 试验例 1-5(振动试验)

[0255] 与试验例 1-4 同样地制作各包装体,并使用振动试验机(IDEX CO., LTD. 制, BF-30U),于 20 分钟、30Hz(1 分钟内上下来回振动 30 次)、2.2mm 振幅(上下方向)及加速度约 1G 的条件下,将这些各包装体振动后,以手指开封盖构件,并测定附着于各盖构件的酸奶重量。小于 0.5g/cup 为合格,0.5g/cup 以上为不合格。将其结果示于表 1 及表 2。

[0256] 试验例 1-6(耐磨耗试验)

[0257] 以各层叠体的热塑性树脂层侧的面为试验面,在来回次数 100 次、荷重 200g、对象材料:镀铬面的条件下,以学振形耐磨耗试验机(JIS K 5701-1)实施耐磨耗试验。耐磨耗试验后与试验例 3 相同地进行酸奶非附着性试验,酸奶液滴滚落时为合格,使平台倾斜 90

度也不成滴滚落而只朝下流动时则为不合格。将结果示于表 1 及表 2。

[0258] 试验例 1-7(接触角)

[0259] 将各层叠体的热塑性树脂层侧作为试验面,使用接触角测定装置(固液界面解析装置”Drop Master300”,协和界面科学株式会社制)测定纯水的接触角。将结果示于表 1 及表 2。

[0260] 表 1

[0261]

	丙烯酸树脂颗粒(重量份)	疏水性氧化物微粒的附着量(g/m <sup>2</sup> )	试验例1-3 酸奶粉初期疏水性	试验例1-4 填充酸奶粉并密封后倒立10秒后开封	试验例1-5 填充酸奶粉并密封后振动试验1G×20分钟	试验例1-6 学振型耐磨耗试验来回100次耐铬镀面(200g)	试验例1-7 疏水性试验(接触角)(度)	试验例1-1 开封强度(N/cup)	试验例1-2 封缄强度(mmHg)
实施例1-1	0份	0.3	合格	合格	合格	不合格	>150	6	300up
实施例1-2	1份	0.3	合格	合格	合格	合格	>150	6	300up
实施例1-3	3份	0.3	合格	合格	合格	合格	>150	5.5	300up
实施例1-4	5份	0.4	合格	合格	合格	合格	>150	5.5	300up
实施例1-5	10份	0.4	合格	合格	合格	合格	>150	5.5	300up
实施例1-6	20份	0.4	合格	合格	合格	合格	>150	5	300up
比较例1-1	0份	0	不合格	不合格	不合格	不合格	85	6	300up

[0262] 表 2

[0263]

实例 1-7	丙烯酸树脂微粒 (重量份) 括号内为 微粒的平均粒径	疏水性氧化物 微粒的附着 量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	试验例1-3 酸奶刻痕 疏水性	试验例1-4 填充酸奶 并密封后 倒立10秒 后开封	试验例1-5 填充酸奶并密封后 振动试验 1G×20分钟	试验例1-6 摩擦型 耐磨耗试验 来回100次 耐络纹数 (200g)	试验例1-7 疏水性试 验 (接触角 (度))	试验例1-1 开封强度 (N/cup)	试验例1-2 封缄强度 (mmHg)
	10份 (15 $\mu\text{m}$ )	0.3	合格	合格	合格	合格	>150	6	300mp
实例 1-8	10份 (15 $\mu\text{m}$ )	0.11	合格	合格	合格	合格	>150	7	300mp
实例 1-9	10份 (8 $\mu\text{m}$ )	0.25	合格	合格	合格	合格	>150	5.5	300mp

[0264] 从表 1 及表 2 的结果可以明确得知, 现有产品 (比较例) 完全无法发挥非附着性 (疏酸性) 且纯水的接触角也达到 85 度, 相对于此, 第 1 发明 (实施例) 发挥了高度的非附着性。且即使在开封强度、密封性 (封缄强度) 等方面, 也显示出不妨碍实用的良好性能。另外, 从接触角的结果, 也可得知第 1 发明的层叠体及包装材料显示出高度的疏水性。

[0265] 特别是, 第 1 发明的层叠体及包装材料在热塑性树脂层侧的最外表面 (附着有疏水性氧化物微粒的面) 显示出纯水接触角达 150 度以上, 具有现有的包装材料所未见的优异内容物非附着性。另外, 热塑性树脂层中含有无机粒子或有机粒子作为填充粒子时, 耐磨耗性大幅提升, 可有效抑制乃至防止疏水性氧化物微粒脱落, 结果可持续获得良好的非附着性。

[0266] < 第 2 发明的实施例 >

[0267] 实施例 2-1

[0268] 使疏水性氧化物微粒 (产品名 "AEROSIL R812S", Evonik Degussa GmbH 制, BET 比表面积:  $220\text{m}^2/\text{g}$ , 一次平均粒径:  $7\text{nm}$ ) 50g 分散于乙醇 1000ML 中, 调制出涂布液。将市售

的聚丙烯制容器（凸缘宽约 3mm，凸缘外径约 70mm，高度约 110mm，内容积约 200cc）浸渍于该涂布液中。涂布液的附着量以干燥后重量（=固体成分附着量）计，为 0.5g/m<sup>2</sup>。浸渍处理后，以 25℃ × 30 秒的温风使乙醇蒸发（干燥处理）而获得样本（容器）。

[0269] 实施例 2-2

[0270] 使疏水性氧化物微粒（产品名“AEROSIL R812S”，Evonik Degussa GmbH 制，BET 比表面积：220m<sup>2</sup>/g，一次平均粒径：7nm）50g 分散于乙醇 1000ML 中，调制出涂布液。将市售的附有凸缘的纸 / 聚乙烯制容器（将聚乙烯 100 μ m 涂布于凸缘宽约 3mm，凸缘外径约 70mm，高度约 55mm，内容积约 130cm<sup>3</sup>，厚度约 300 μ m 的纸，并使聚乙烯成形于容器内侧而成的容器）浸渍于该涂布液中。涂布液的附着量以干燥后重量（=固体成分附着量）计，为 0.5g/m<sup>2</sup>。浸渍处理后，以 25℃ 的温风使乙醇蒸发而获得样本（容器）。

[0271] 实施例 2-3

[0272] 使疏水性氧化物微粒（产品名“AEROSIL R812S”，Evonik Degussa GmbH 制，BET 比表面积：220m<sup>2</sup>/g，一次平均粒径：7nm）50g 分散于乙醇 1000ML 中，调制出涂布液。将市售的附有凸缘的聚苯乙烯制容器（凸缘宽约 3mm，凸缘外径约 88mm，高度约 63mm，内容积约 176cc）浸渍于该涂布液中。涂布液的附着量以干燥后重量（=固体成分附着量）计，为 0.5g/m<sup>2</sup>。浸渍处理后，以 25℃ 的温风使乙醇蒸发（干燥处理）而获得样本（容器）。

[0273] 比较例 2-1

[0274] 将实施例 2-1 所使用的市售聚丙烯制容器直接用作样本。

[0275] 比较例 2-2

[0276] 将实施例 2-2 所使用的市售纸 / 聚乙烯制容器直接用作样本。

[0277] 比较例 2-3

[0278] 将实施例 2-3 所使用的市售聚苯乙烯制容器直接用作样本。

[0279] 试验例 2-1

[0280] < 观察疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层 >

[0281] 于实施例 2-1 ~ 2-3 的容器中，以 FE-SEM 观察疏水性氧化物微粒所构成的层的构造。结果，观察到具有疏水性氧化物微粒所形成的三维网状结构的多孔质层。

[0282] < 接触角 >

[0283] 以实施例 2-1 ~ 实施例 2-3 的各容器底的内面作为试验片（试验面），使用接触角测定装置（固液界面解析装置“Drop Master300”协和界面科学株式会社制）测定纯水的接触角，结果均达 150 度以上。

[0284] < 附着测试 >

[0285] 预先测定实施例 2-1 ~ 实验例 2 ~ 3 及比较例 2-1 ~ 比较例 2-3 的各容器的重量 (A)，分别填充市售酸奶（产品名“美味里海”软酸奶，固力果乳业株式会社制）100g，将该容器上下颠倒（开口部朝下方的状态）10 秒，使内容物排出，再在各容器回到上下正常的状态（=开口部朝上方的状态）下，测定该容器的重量 (B)。通过求出 B-A 以作为酸奶的附着量。将 n = 10 的测定结果结果示于表 3。

[0286] 表 3

[0287]

	容器材质	附着量 (g)n=10										平均	$\sigma$
		0.7	0.5	0.4	0.5	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2		
实施例2-1	聚丙烯	0.7	0.5	0.4	0.5	0.3	0.2	0.1	0.3	0.3	0.2	0.4	0.18
实施例2-2	纸/聚乙烯	1.5	1.4	1.2	1.2	1.0	1.5	1.4	1.3	0.9	1.1	1.3	0.21
实施例2-3	聚苯乙烯	0.7	0.3	0.3	0.2	0.4	0.2	0.5	0.3	0.1	0.2	0.3	0.18
比较例2-1	聚丙烯	5.7	6.6	6.8	7.5	7.0	5.8	6.1	5.7	6.3	5.9	6.3	0.62
比较例2-2	纸/聚乙烯	14.5	15.0	11.5	10.0	14.0	12.3	13.1	11.9	12.5	13.0	12.8	1.49
比较例2-3	聚苯乙烯	19.1	17.5	14.9	13.8	16.5	15.9	17.3	16.4	15.9	17.0	16.4	1.46

[0288] 从表 3 的结果也可明确得知,现有产品(比较例)中有约 6~16%的填充量附着于容器而残留,相对于此,实施例则是降低至约 1%或其以下的填充量(几乎不附着)。第 2 发明的容器显示出 150 度以上的纯水接触角,具有公知容器所未见的优异内容物非附着性。

[0289] 实施例 2-4

[0290] 除了使浸渍处理后的干燥处理为 140℃ × 30 秒的热风以外,与实施例 2-1 同样地制得样本(容器)。

[0291] 实施例 2-5

[0292] 除了使浸渍处理后的干燥处理为 160℃ × 30 秒的热风以外,与实施例 2-1 同样地制得样本(容器)。

[0293] 试验例 2-2

[0294] <持续性改善测试>

[0295] 预先测定实施例 2-1、实施例 2-4 及实施例 2-5 的各容器的重量(A),分别填充市售酸奶(产品名“美味里海”软酸奶,固力果乳业株式会社制)100g后,将实施例 1 所用涂布液以干燥后重量计为 0.5g/m<sup>2</sup>的方式涂布在厚度 40 μm 的铝箔+热胶粘层所构成的层叠盖构件的热胶粘层的面上,并将该盖构件热粘接于所述各容器的开口部端面(凸缘等)而制成包装体。使用振动试验机(IDEK CO.,LTD.制,BF-30U),于 1 分钟、30Hz(1 分钟内作 30 次上下来回振动)、2.2mm 振幅(上下方向)、加速度约 40G 的条件下,振动这些包装体后,开封去除盖构件(盖构件未附着酸奶),将该容器上下颠倒(开口部朝下方的状态)10 秒,使内容物排出,再在各容器回到上下正常的状态(=开口部朝上方的状态)下,测定该容器的重量(B)。求出 B-A 作为酸奶的附着量。将 n = 10 的测定结果结果示于表 4。

[0296] 表 4

[0297]

	容器材质	附着量 (g)n=10										平均	$\sigma$
		11.2	12.5	10.0	9.7	11.3	11.3	10.6	12.3	11.9	11.6		
实施例2-1	聚丙烯	11.2	12.5	10.0	9.7	11.3	11.3	10.6	12.3	11.9	11.6	11.2	0.92
实施例2-4	聚丙烯	2.4	2.1	1.8	3.1	2.2	2.5	1.3	3.0	1.9	3.1	2.3	0.60
实施例2-5	聚丙烯	2.4	2.5	2.7	1.9	2.7	1.8	2.9	1.6	3.2	2.8	2.5	0.52

[0298] 从表 4 的结果也可明确得知,在使疏水性氧化物微粒附着后施行热处理,由此非附着性的持续效果(耐久性)可更为改善。

[0299] <第 3 发明的实施例>

[0300] 实施例 3-1 ~ 实施例 3-9 及比较例 3-1 ~ 比较例 3-3

[0301] 使疏水性氧化物微粒附着于表 5 所示的具有各类型热胶粘层的层叠体,制作出样本。具体而言,为如下所述那样制作各样本。

[0302] (1) 层叠体的制作

[0303] < 热熔型 >

[0304] 于厚度  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔 (1N30, 软质箔; 简称为 AL) 单面上使用聚氨酯系干式层压胶粘剂 (干燥后重量  $3.5\text{g}/\text{m}^2$ ; 简称为 D), 与施行了背面印刷 (简称为印刷) 的厚度  $12\ \mu\text{m}$  的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (简称为 PET) 的印刷面贴合, 制作出基材层。于该基材层的铝面施行固定涂布 (主成分: 聚酯系树脂; 简称为 AC) 处理后, 进行挤压并层叠, 使低密度聚乙烯树脂 (简称为 LDPE) 干燥后膜厚为  $20\ \mu\text{m}$ 。再进一步于低密度聚乙烯上将热熔剂 (蜡 35 重量份, 松香 35 重量份及乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 30 重量份; 简称为 HM) 进行凹版热熔涂布, 使其干燥后重量为  $20\text{g}/\text{m}^2$ 。由此, 制得”PET/印刷/D/AL/AC/LDPE/HM”结构的层叠体。

[0305] < 密封剂型 >

[0306] 在厚度  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔 (1N30, 软质箔; 简称为 AL) 单面上使用聚氨酯系干式层压胶粘剂 (干燥后重量  $3.5\text{g}/\text{m}^2$ ; 简称为 D), 与施行了背面印刷 (简称为印刷) 的厚度  $12\ \mu\text{m}$  的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (简称为 PET) 的印刷面贴合, 制作出基材层。于该基材层的铝面施行固定涂布 (主成分: 聚酯系树脂; 简称为 AC) 处理后, 使用低密度聚乙烯树脂 (干燥后膜厚  $20\ \mu\text{m}$ ; 简称为 LDPE), 挤出并层叠厚度  $30\ \mu\text{m}$  的密封剂膜 (主成分: 茂金属 (metallocene) 催化剂聚乙烯; 简称为密封剂)。由此, 制得”PET/印刷/D/AL/AC/LDPE/密封剂”结构的层叠体。

[0307] < 漆型 >

[0308] 于厚度  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔 (1N30, 软质箔; 简称为 AL) 单面上使用聚氨酯系干式层压胶粘剂 (干燥后重量  $3.5\text{g}/\text{m}^2$ ; 简称为 D), 与施行了背面印刷 (简称为印刷) 的厚度  $12\ \mu\text{m}$  的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (简称为 PET) 的印刷面贴合, 制作出基材层。于该基材层的铝面上使用聚氨酯系干式层压胶粘剂 (干燥后重量  $3.5\text{g}/\text{m}^2$ ; 简称为 D), 而与另外准备的厚度  $12\ \mu\text{m}$  的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜 (简称为 PET) 贴合, 以干燥后重量  $5\text{g}/\text{m}^2$  的方式涂布热密封漆 (主成分: 丙烯酸树脂 + 聚酯树脂; 简称为漆)。由此, 制得”PET/印刷/D/AL/D/PET/漆”结构的层叠体。

[0309] (2) 疏水性氧化物微粒的附着

[0310] 使疏水性氧化物微粒 (产品名”AEROSIL R812S”, Evonik Degussa GmbH 制, BET 比表面积:  $220\text{m}^2/\text{g}$ , 一次粒子平均直径:  $7\text{nm}$ )  $5\text{g}$  分散于乙醇  $100\text{ml}$  中, 调制出涂布液。将该涂布液以凹版印刷涂布方式或杆涂方式赋予所述 (1) 制出的层叠体的热胶粘层的面上, 使干燥后重量 (= 固体成分附着量) 为  $0.3 \sim 1.0\text{g}/\text{m}^2$ , 之后于  $100^\circ\text{C}$  下耗费 10 秒左右使其干燥以使乙醇蒸发, 而获得样本 (包装材料)。

[0311] (3) 观察疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层 (确认)

[0312] 在实施例的包装材料中, 以 FE-SEM 观察疏水性氧化物微粒所构成的层的构造。结果, 所有的包装材料均观察到具有由疏水性氧化物微粒所形成的三维网状结构的多孔质层。将作为其一例的实施例 3-4(A) 的观察结果显示于图 8。如图 8 所示, 热胶粘层 (密封剂) 上可见黑色与白色混杂的层。该白色部分为疏水性氧化物所构成的多孔质层。如此可知, 通过涂布所述涂布液及进行使其干燥, 会形成疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层。

[0313] 试验例 3-1( 开封强度)

[0314] 对各实施例及比较例所得样本, 调查开封强度。针对实施例 3-1 ~ 实施例 3-6 及比较例 3-1 ~ 比较例 3-2 使用从各包装材料切出盖构件形状( 带有拉环, 直径 75mm 的圆形) 而成的盖构件, 制作出包装体。具体而言, 于附有凸缘的纸 / 聚乙烯制容器( 成形为凸缘宽 3mm、凸缘外径 70mm、高度约 55mm、内容积约 130cm<sup>3</sup>, 于厚度约 300 μ m 的纸涂布聚乙烯 100 μ m 并使聚乙烯位在容器内侧者) 的凸缘上将所述盖构件予以热密封, 分别制出包装体。所述热密封条件为: 于温度 160℃ 及压力 1kg/cm<sup>2</sup> 下实施 1 秒。从开封起始点开始, 以仰角 45 度的方向将各包装体上盖构件的拉环以 100mm/ 分的速度拉开, 将开封时的最大荷重视为开封强度 (N), 并针对各包装体作 n = 6 点测定, 求出其平均值。将其结果示于表 5。

[0315] 针对实施例 3-7 ~ 实施例 3-9 及比较例 3-3

[0316] 使用从各包装材料切出盖构件形状( 带有拉环, 纵 62mm × 横 67mm 的矩形) 而成的盖构件, 制作出包装体。具体而言, 于附有凸缘的聚苯乙烯制容器( 成形为凸缘宽 4mm、凸缘外径 60mm × 65mm 口、高度约 48mm、内容积约 100cm<sup>3</sup>) 的凸缘上将所述盖构件予以热密封, 分别制出包装体。所述热密封条件为: 于温度 210℃ 及压力 2kg/cm<sup>2</sup> 下, 以 1 秒实施 2mm 宽的环状( 凹状) 密封。从开封起始点开始, 为以仰角 45 度的方向将各包装体上的盖构件拉环以 100mm/ 分的速度拉开, 将开封时的最大荷重视为开封强度 (N), 并针对各包装体作 n = 6 点测定, 求出其平均值。将其结果示于表 5。

[0317] 试验例 3-2( 密封性( 封缄强度))

[0318] 以试验例 3-1 所制作的包装体作为试验样本, 以 { 乳品及乳制品的成分规格等的相关省令 (1979 年 (日本昭和 54 年) 4 月 16 日厚生省令第 17 号) } 的封缄强度试验法为准, 进行封缄强度试验。其中, 使空气持续流入容器内, 测定空气漏泄的时间点的内压 (mmHg)。针对各包装体作 n = 3 点测定, 求其平均值。将其结果示于表 5。

[0319] 试验例 3-3( 接触角)

[0320] 以各包装材料的热胶粘层侧作为试验面, 使用接触角测定装置( 固液界面解析装置 "Drop Master300", 协和界面科学株式会社制) 测定纯水的接触角。将结果示于表 5。

[0321] 试验例 3-4( 落下角)

[0322] 以各包装材料的热胶粘层侧作为试验面, 以该面为上面并以夹子固定在水平的平台上, 从极近的距离滴落市售乳果( 产品名 "美味里海" 软酸奶, 固力果乳业株式会社制 1 滴: 约 0.4g), 使水平的平台倾斜, 求出酸奶液滴滚落时的角度。将结果示于表 5。此外, 比较例 3-1 ~ 比较例 3-3 即使在 90 度也不会成滴滚落, 而是朝下流动。

[0323] 试验例 3-5( 输送测试)

[0324] 于试验例 3-1 所用的包装体中分别填充市售酸奶( 制品名 "美味里海" 软酸奶, 固力果乳业株式会社制) 100g ( 附有凸缘的纸 / 聚乙烯制容器) 及 85g ( 附有凸缘的聚苯乙烯制容器), 与试验例 3-1 同样地将盖构件热密封。将填充有酸奶的包装体以长距离货车输送 1500km 的距离后, 以手指开封盖材, 并以目视观察各盖构件热胶粘层侧的面的状态。将结果示于表 5。此外, 评估如下: 无酸奶附着时为 "◎", 周边部分有若干环状附着时( 附着面积比例为 20% 以下) 为 "○", 附着较为明显时( 附着面积比例大于 20% 且小于 90%) 为 "△", 几乎全面均可见附着时( 附着面积比例达 90% 以上) 为 "×"。此时, "◎" 及 "○" 均评估为良好。

[0325] 表 5

[0326]

热胶粘层类型	热熔型 (20g/m <sup>2</sup> )							密封剂型 (30 μm)							漆型 (5g/m <sup>2</sup> )						
容器类型	纸/聚乙烯制容器							纸/聚乙烯制容器							纸/聚乙烯制容器						
疏水性氧化物微粒的附着条件	无	涂布量 (g/m <sup>2</sup> )						无	涂布量 (g/m <sup>2</sup> )						无	涂布量 (g/m <sup>2</sup> )					
		0.3		0.5		1.0			0.3		0.5		1.0			0.3		0.5		1.0	
		A	B	A	B	A	B		A	B	A	B	A	B		A	B	A	B		
开封强度(N/cup)	13.5	9.9	9.7	7.5	7.3	6.8	6.4	8.4	7.6	8.4	7.8	7.8	6.4	6.5	6.4	8.0	8.7	4.9	2.6	4.4	3.5
密封性(封缄强度)(mmHg)	300	230	210	180	170	160	150	210	150	160	140	140	130	130	300	300	300	300	270	280	250
接触角(度)	80	>150	>150	>150	>150	>150	>150	90	>150	>150	>150	>150	>150	>150	85	>150	>150	>150	>150	>150	>150
落下角(度)	90	40	42	35	33	40	43	90	22	12	20	15	20	20	90	16	16	19	13	18	15
输送测试(1500km)	x	○	○	◎	◎	◎	◎	x	○	◎	◎	◎	◎	◎	x	◎	◎	○	◎	◎	◎
实施例/比较例	比较例3-1	实施例3-1		实施例3-2		实施例3-3		比较例3-2	实施例3-4		实施例3-5		实施例3-6 <sup>1</sup>		比较例3-3	实施例3-7		实施例3-8		实施例3-9	

[0327] 注:涂布量均为干燥后重量

[0328] A:凹版印刷涂布方式 B:杆涂方式

[0329] > 150 :150 度以上

[0330] 从表 5 结果也可明确得知,现有产品(比较例)完全未发挥非附着性,相对于此,第 3 发明(实施例)发挥了高度非附着性。此外得知,即使在开封强度及密封性(封缄值)的观点上,也显示出不妨碍实用性的良好性能。另外,从接触角及落下角的结果,也得知本发明的包装材料显示出高度的非附着性。特别是,第 3 发明的包装材料热胶粘层侧的最外表面(附着有疏水性氧化物微粒的面)显示出 150 度以上的纯水接触角,具有公知包装材料所未见的优异内容物非附着性。

[0331] < 第 4 发明的实施例 >

[0332] 实施例 4-1 ~ 4-3 及比较例 4-1

[0333] 如下述般制作样本并予以评估。

[0334] (1) 调制热胶粘剂

[0335] (1-1) 含有铁为氧吸收剂的热胶粘剂

[0336] 铁为氧吸收剂直接使用市售品(三菱瓦斯化学株式会社制"Ageless"),添加 10 重量%至热密封漆(主成分:聚酯系树脂 160 重量份+丙烯酸系树脂 10 重量份+溶剂(甲苯+MEK 的混合溶剂)40 重量份)中并混合,作为实施例 4-1 的热胶粘剂。

[0337] (1-2) 含有铝系氧吸收剂的热胶粘剂

[0338] 铝系氧吸收剂的主剂使用纯铝粉(东洋铝株式会社制 atomize 粉,平均粒径:8 μm, BET 比表面积 0.7m<sup>2</sup>/g)及使树脂包覆该铝粉表面的树脂涂布铝粉(树脂涂布量 3g/100g 铝)。于铝粉表面包覆树脂的方法为:于容积 3 公升的四口烧瓶中装填环氧化 1,2-聚丁二烯 1.5g、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 3.5g、丙烯酸 0.3g、二乙烯基苯 1.4g、矿精 1440g 以及未处理铝粉 200g,一边导入氮气一边充分搅拌混合。将系统内温度升温至 80℃,添加 α, α' -偶氮二异丁腈(AIBN)1.1g,一边持续搅拌一边于 80℃下使其反应 6 小时。反应结束后过滤混合液,于 140℃下使其干燥,获得经树脂包覆的铝粉。

[0339] 接着,混合、搅拌铝系氧吸收剂的主剂 1g、α-氧化铝粉末(大明化学工业株式会社制 TM-DAR,平均粒径 0.1 μm, BET 比表面积 14.5m<sup>2</sup>/g)1g、氧化钙(和光纯药株式会社制,纯度 99.9%)0.5g 及沸石 A-4(和光纯药株式会社制,平均粒径 3.5 μm)0.5g,接着,加入结合剂(主成分:聚酯系树脂 160 重量份+丙烯酸系树脂 10 重量份+溶剂(甲苯+MEK 的混



合溶剂)40重量份)27g并搅拌混合,再添加水1g予以混合,制成实施例4-2及实施例4-3的热胶粘剂。

#### [0340] (2) 包装材料的制作

[0341] 于厚度 $15\mu\text{m}$ 的铝箔(1N30,软质箔;简称为AL)单面上使用聚氨酯系干式层压胶粘剂(干燥后重量 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ ;简称为D),与施行了背面印刷(简称为印刷)的厚度 $12\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(简称为PET)的印刷面贴合,制作基材层。于该基材层的铝面使用聚氨酯系干式层压胶粘剂(干燥后重量 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ ;简称为D),与另行准备的厚度 $12\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(简称为PET)贴合,并分别涂布所述(1-1)及(1-2)所调制的各热胶粘剂,使其干燥后重量为 $3\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0342] 此外,比较例4-1除了使用不含氧吸收剂的热胶粘剂(主成分:聚酯系树脂160重量份+丙烯酸系树脂10重量份+溶剂(甲苯+MEK的混合溶剂)40重量份)以外,与上述相同地制作包装材料。

#### [0343] (3) 疏水性氧化物微粒的附着

[0344] 使疏水性氧化物微粒(产品名“AEROSIL R812S”,Evonik Degussa GmbH制,BET比表面积: $220\text{m}^2/\text{g}$ ,一次粒子平均直径: $7\text{nm}$ ) $5\text{g}$ 分散于乙醇 $100\text{mL}$ 中,调制出涂布液。将该涂布液以杆涂方式赋予上述(2)制作的包装材料的热胶粘层的面上,使干燥后重量(=固体成分附着量)为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ ,之后于 $100^\circ\text{C}$ 下耗费10秒左右使其干燥以使乙醇蒸发,而获得样本。此外,比较例4-1的样本并未附着有疏水性氧化物微粒。

#### [0345] (4) 观察由疏水性氧化物微粒所构成的多孔质层

[0346] 于各实施例的包装材料中,以FE-SEM观察疏水性氧化物微粒所构成的层的构造。结果,所有的包装材料均观察到具有由疏水性氧化物微粒所形成的三维网状结构的多孔质层。

#### [0347] (5) 容器内残氧的测定

[0348] 使用从各样本切出盖构件形状(带有拉环,纵 $62\text{mm}\times$ 横 $67\text{mm}$ 的矩形)而获得的盖构件,制作出包装体。具体而言,于附有凸缘的聚苯乙烯制容器(成形为凸缘宽 $4\text{mm}$ 、凸缘外径 $60\text{mm}\times 65\text{mm}$ □、高度约 $48\text{mm}$ 、内容积约 $105\text{cm}^3$ )填充水 $80\text{g}$ ,于容器凸缘上将所述盖构件予以热密封,分别制出包装体。所述热密封条件为:于温度 $220^\circ\text{C}$ 及压力 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 下,以1秒实施约 $2\text{mm}$ 宽的环状(凹状)密封。于常温下静置72小时后,以装置“OXYGEN ANALYZER(TORAY制LC-750)”测定容器内的残存氧浓度。将结果示于表6。

#### [0349] (6) 容器内的残存空气(气体)量

[0350] 将与上述(5)同样制出的包装体于水槽中将样本的盖开封,以量筒收集从容器内释出的空气(气体),并于水中测定气体量。将结果示于表6。

#### [0351] (7) 酸奶的非附着性及飞散性

[0352] 除使内容物为市售酸奶(产品名“美味里海”软酸奶,固力果乳业株式会社)以外,与上述(5)同样地制作包装体,于设定为 $5^\circ\text{C}$ 的冰箱内静置72小时后,倾倒容器至上下颠倒的状态(容器的盖侧向下)后,再回复为原本状态(容器的盖侧朝上),反复3次后将盖开封。非附着性的评估为以目视观察盖的状态,附着有酸奶时为“不合格”,未附着酸奶的状态为“合格”。此外,飞散性的评估是,盖开封时酸奶液滴飞出容器外者为“不合格”,未飞出者为“合格”。将结果示于表6。

[0353] (8) 接触角

[0354] 将各包装材料的热胶粘层侧作为试验面,使用接触角测定装置(固液界面解析装置”Drop Master300”,协和界面科学株式会社制),测定纯水的接触角。将结果示于表 6。

[0355] 表 6

[0356]

	氧吸收剂	氧吸收剂主剂	容器内残存氧浓度(%)	容器内残存空气量(cc)	非附着性	飞散性	接触角(度)
实施例 4-1	铁系氧吸收剂		19.6	22.2	合格	合格	>150
实施例 4-2	铝系氧吸收剂	铝粉	20.0	22.2	合格	合格	>150
实施例 4-3	铝系氧吸收剂	经树脂涂布的铝粉	19.9	22.5	合格	合格	>150
比较例 4-1	无	无	20.9	23.2	不合格	不合格	85

[0357] 从表 6 的结果也可明确得知,现有产品(比较例)完全未发挥非附着性,相对于此,第 4 发明(实施例)发挥了高度非附着性。此外,从接触角的结果也可得知,本发明的包装材料显示出高度的非附着性。

[0358] 特别是,第 4 发明的包装材料的热胶粘层侧的最外表面(附着有疏水性氧化物微粒的面)显示出 150 度以上的纯水接触角,具有现有的包装材料从未见到的优异的内容物非附着性。另外,本发明的盖构件在基材层及热胶粘层中的至少一者中含有氧吸收剂,因此可通过防止腐败、变质从而可有效长期保存,此外,通过降低包装体内的压力而有防止内容物飞散、飞出的效果。

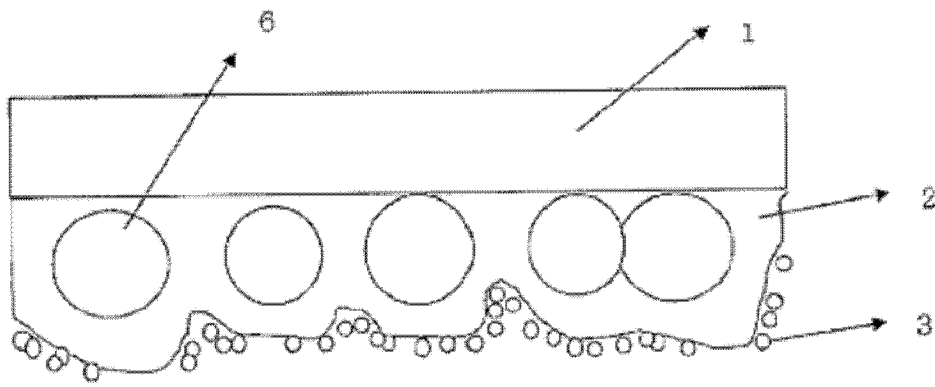


图 1

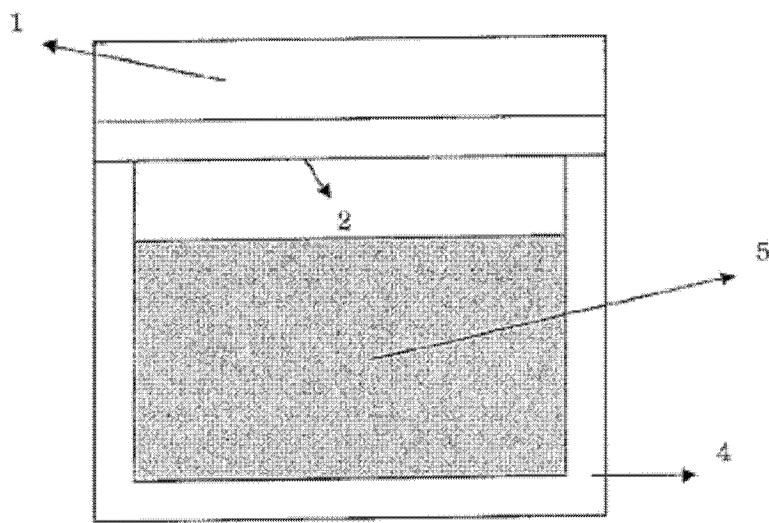


图 2

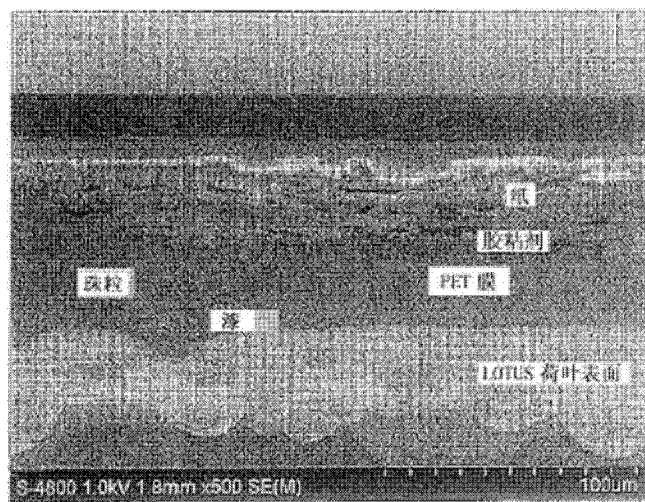


图 3

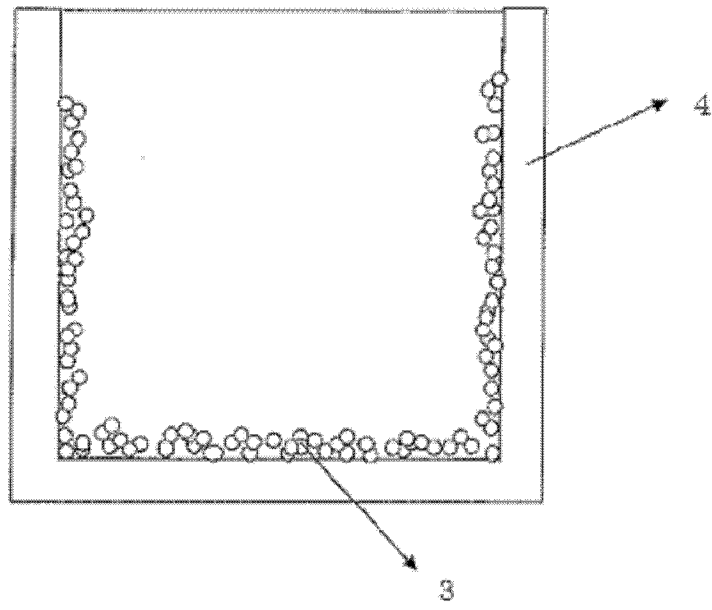


图 4

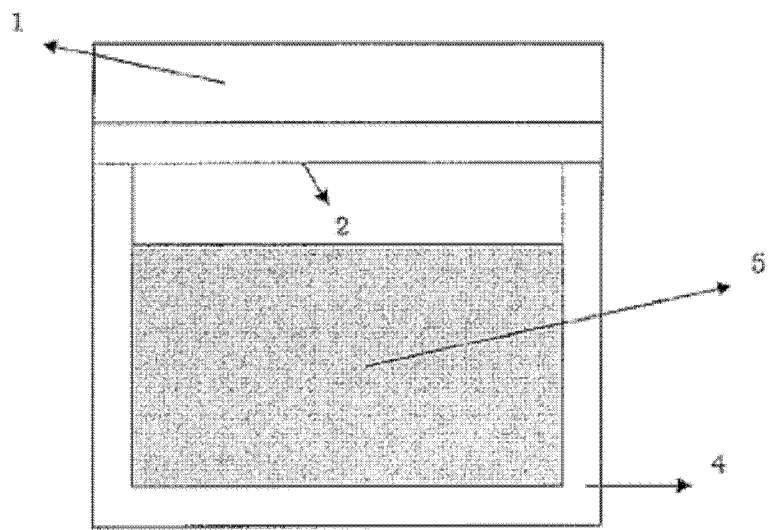


图 5

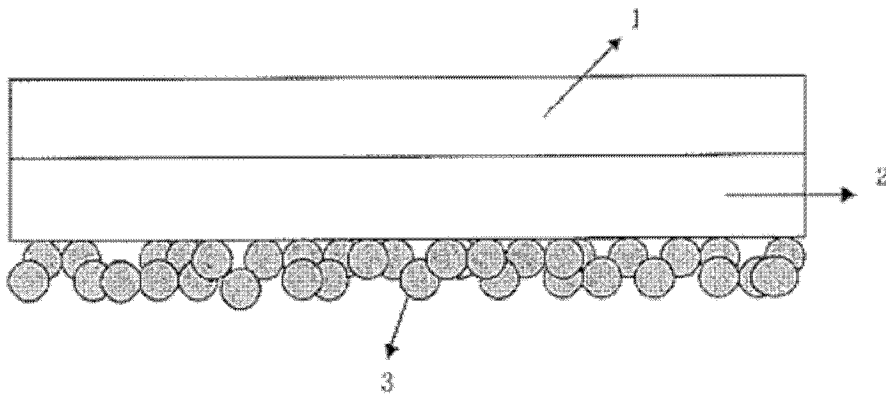


图 6

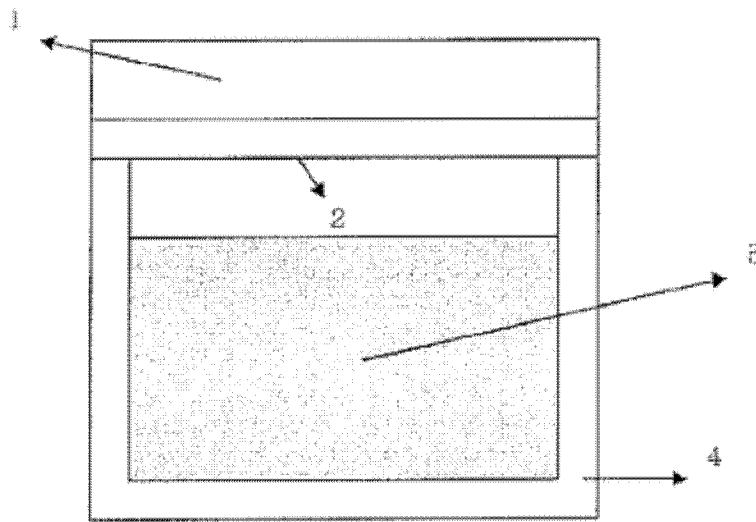
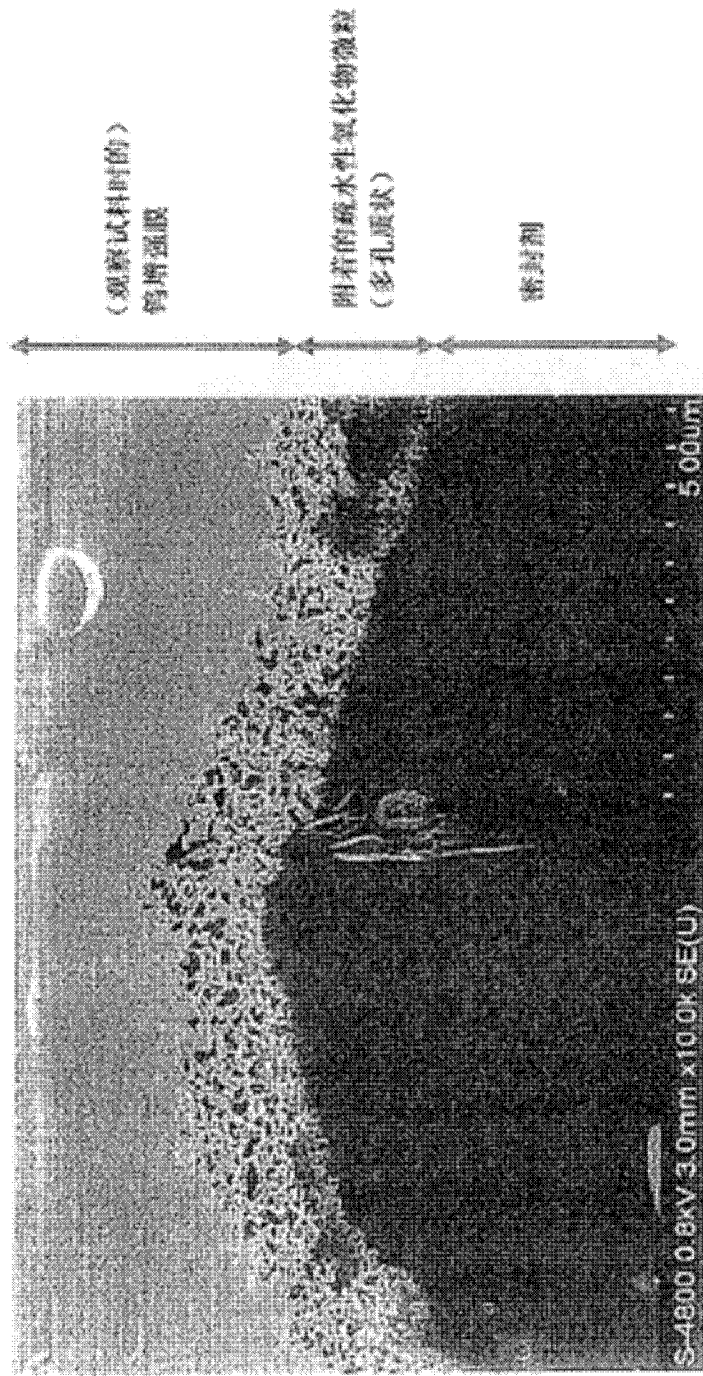


图 7



将水合性氧化物微粒以凹版印刷涂布方式 (A) 施加在实施例 4 的密封胶型的层叠体并予以干燥后的样品 (包装材料) 的截面观察照片

图 8

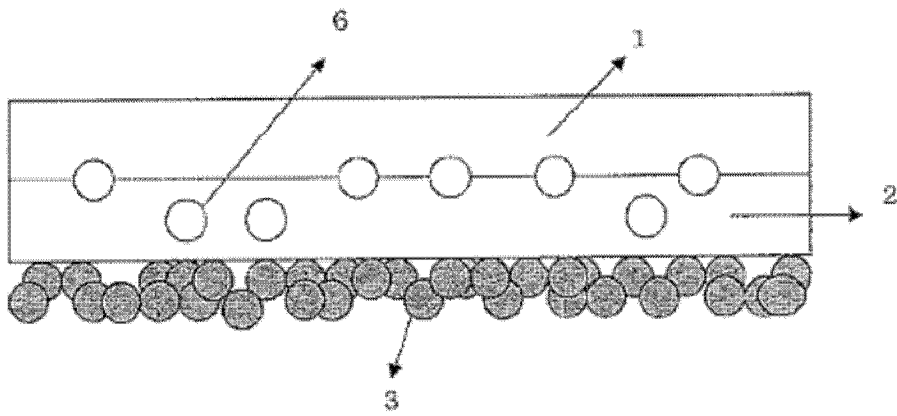


图 9

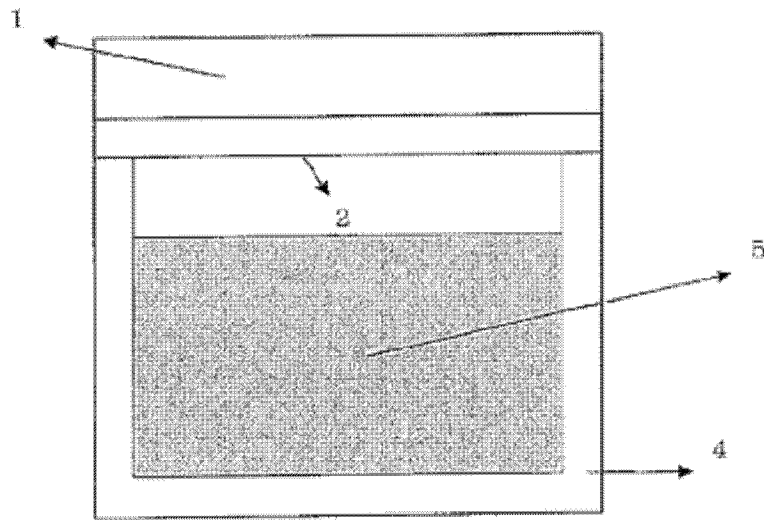


图 10