（此處由本局於收文時黏貼條碼）

752361

發明專利說明書 200424062

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

B32B 27/32

※申請案號：93108752

※申請日期：93 年 03 月 30 日　　※IPC 分類：

壹、發明名稱：

(中) 氣體障壁性層合薄膜及其製造方法

(外) ガスバリア性積層フィルム及びその製造方法

Gas barrier laminated film

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）東賽璐股份有限公司

（英）TOHCELLO CO., LTD

代表人：（中）1.內藤兵衛

（英）

地　址：（中）日本國東京都中央區京橋一丁目三番三號

（英）

國籍：（中英）日本　　JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：（中）中村修

（英）NAKAMURA, OSAMU

地　址：（中）日本國茨城縣猿島郡總和町北利根九番地　東賽璐股份有限公司內

（英）日本国茨城県猿島郡総和町北利根９番地　東セロ株式会社内

2.姓　名：（中）戶田欽一

（英）TODA, KINICHI

地　址：（中）日本國茨城縣猿島郡總和町北利根九番地　東賽璐股份有限公司內

（英）日本国茨城県猿島郡総和町北利根９番地　東セロ株式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

752361

發明專利說明書 200424062

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

B32B 27/32

※申請案號：93108752

※申請日期：93 年 03 月 30 日　　※IPC 分類：

壹、發明名稱：

(中) 氣體障壁性層合薄膜及其製造方法

(外) ガスバリア性積層フィルム及びその製造方法

Gas barrier laminated film

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：（中）東賽璐股份有限公司

（英）TOHCELLO CO., LTD

代表人：（中）1.內藤兵衛

（英）

地　址：（中）日本國東京都中央區京橋一丁目三番三號

（英）

國籍：（中英）日本　　JAPAN

參、發明人：(共 2 人)

1.姓　名：（中）中村修

（英）NAKAMURA, OSAMU

地　址：（中）日本國茨城縣猿島郡總和町北利根九番地　東賽璐股份有限公司內

（英）日本国茨城県猿島郡総和町北利根９番地　東セロ株式会社内

2.姓　名：（中）戶田欽一

（英）TODA, KINICHI

地　址：（中）日本國茨城縣猿島郡總和町北利根九番地　東賽璐股份有限公司內

（英）日本国茨城県猿島郡総和町北利根９番地　東セロ株式会社内

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

752361

1.日本 ；2003/03/31 ；2003-093393 ☑有主張優先權
2.日本 ；2003/04/02 ；2003-099320 ☑有主張優先權
3.日本 ；2003/04/17 ；2003-113072 ☑有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關，具透明性，氧氣、水蒸氣等之氣體障壁性優越，尤其是在高濕度下之氣體障壁性優越，做爲包裝材料極優異的氣體障壁性層合薄膜，及其製造方法者；更詳細的說，本發明係有關，氣體障壁層在薄膜基材之至少單面上，形成以乙烯・乙烯醇共聚物、與（甲基）丙烯酸系聚合物之組成物所成氣體障壁層的氣體障壁性層合薄膜及其製造方法者。

【先前技術】

近年來，對氧氣或水蒸氣等的障壁性材料，在薄膜基材上，將氧化矽、氧化鋁等無機氧化物，以真空蒸鍍法、濺射法、離子電鍍法、化學氣相生長法等形成之透明氣體障壁性薄膜備受矚目；如此之透明氣體障壁性薄膜，一般係在由透明性、剛性優越之雙軸拉伸聚酯薄膜所成的基材面上，蒸鍍無機氧化物者之故，原封不動之蒸鍍層在使用時的耐摩擦性薄弱，在做爲包裝薄膜使用之情況下，於後加工之印刷、層壓之際，或填充內容物時，因摩擦、伸長使無機氧化物龜裂，而導致氣體障壁性降低。

又，將具有氣體障壁性之聚乙烯醇、乙烯・乙烯醇共聚物，層合於雙軸拉伸薄膜基材的方法（例如專利文獻 1），或將聚乙烯醇與聚（甲基）丙烯酸之組成物，被覆於雙軸拉伸薄膜基材的方法（例如專利文獻 2），將具有氣

(2)

體障壁性之聚乙烯醇，層合於金屬氧化物薄膜上的方法（例如專利文獻 3），在無機化合物所成之蒸鍍層面上，塗佈以水溶性高分子化合物、與（a）一種以上之烷氧基金屬及/或其水解物，或（b）含有氯化錫之至少一個的水溶液、或水/醇之混合溶液爲主劑的塗佈劑之層合薄膜（專利文獻 4），以由特定之有機矽烷、含甲矽烷基之氟系聚合物及有機聚矽氧烷所成的塗佈組成物，塗佈而成之層合薄膜（專利文獻 5）、或以由聚乙烯醇系樹脂與烷氧基金屬類所成之塗佈劑，塗佈而成的氣體障壁塗佈薄膜（專利文獻 6）等之提案。

又，著眼於基材層之技術的，有將聚乙烯醇、與聚（甲基）丙烯酸或其部份中和之混合物所形成的薄膜，鄰接於熱塑性樹脂之層而層合的氣體障壁性層合物（專利文獻 7）；熱塑性樹脂層，沒有特別的限制，例如有聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET），尼龍 6、尼龍 66、尼龍 12、尼龍 6.66 共聚物、尼龍 6.12 共聚物等之聚醯胺，低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、醋酸乙烯共聚物、聚丙烯、乙烯・丙烯酸共聚物、乙烯・丙烯酸酯共聚物、乙烯・乙基丙烯酸酯共聚物等之聚烯烴、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚亞苯基硫化物等等。

又，具有在由熱塑性樹脂所成之至少於單方向拉伸的基材層之至少單面上，以 60℃之水處理 15 分鐘時的減少率爲 30%以下之烯烴含量爲 1~25 莫耳%的聚乙烯醇系聚合物層之層合體（專利文獻 8）的提案。

(3)

不過，層合聚乙烯醇所成之氣體障壁性薄膜，於高濕度下之氧氣障壁性降低；聚乙烯醇與聚（甲基）丙烯酸之組成物中，因交聯之際變黃等而使透明性下降。

雙軸拉伸聚丙烯薄膜，由於透明性、機械強度、剛性等均極優越，開始做爲包裝材料使用於廣泛之領域，雙軸拉伸聚丙烯薄膜，僅僅如此，由於具有氧氣、水蒸氣穿透的特性之故，將此做爲包裝材料使用於食品、化粧品、醫藥品等時，爲防止被包裝物之劣化，通常使用在薄膜的單面上，層合爲減少氧氣穿透度、水蒸氣穿透度之氣體障壁層的複合薄膜。

進而，聚乙烯醇與（甲基）丙烯酸系聚合物之組成物，雖氣體障壁性優越，但在使用熱塑性樹脂之聚丙烯所成基材時，有藉由塗佈而不能直接層合之情況，本發明的工作同仁經研究而知曉。

又，專利文獻 8 上記載之層合物，雖能改善聚乙烯醇系聚合物之耐水性，而且氣體障壁性、透明性優異，但塗佈液之黏度過高時，有妨礙塗佈之問題；爲降低其黏度以爲對策，而使用聚合度 500 以下之乙烯・乙烯醇共聚物時，層合物於拉伸 10 倍左右之際，有不能適應而使膜破裂之問題；本發明之工作同仁，依據此先前技術之問題重點，開發不必要增黏塗層等前處理，於雙軸拉伸聚丙烯薄膜層上，適當層合聚（甲基）丙烯酸與聚乙烯醇之混合物所成的氣體障壁層之複合薄膜，業已提出特願 2003－43300 號之專利申請。

(4)

其後，繼續試驗上述之申請，不斷研究開發之技術，以乙烯・乙烯醇共聚物替代上述申請之聚乙烯醇、與上述申請同樣的，發現可獲得具有層合物之拉伸適應性、優越之氣體障壁性的複合薄膜，依序提出本申請。

專利文獻 1：特開昭 60－157830 號公報（專利申請之範圍）

專利文獻 2：專利第 3203287 號公報（申請第 1 項）

專利文獻 3：特開平 6－316025 號公報（申請第 1 項）

專利文獻 4：專利第 2790054 號公報（申請第 1 項）

專利文獻 5：特開 2000－63752 號公報（申請第 7 項，申請第 11 項）

專利文獻 6：特開 2000－173631 號公報（申請第 1 項，申請第 11 項）

專利文獻 7：特開平 7－205379 號公報

專利文獻 8：特開 2001－191461 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

因此，本發明之目的爲，提供經熱處理進行塗劑之交聯而變黃等所導致的透明性下降極少，在高濕度下之氣體障壁性優異的氣體障壁性層合薄膜。

又，本發明之另一目的爲，提供不必要增黏塗層等前處理，於雙軸拉伸聚丙烯薄膜層上，層合由（甲基）丙烯

(5)

酸系聚合物與乙烯・乙烯醇共聚物之組成物所成的氣體障壁層之氣體障壁性層合薄膜。

進而，本發明之又一目的爲，提供在雙軸拉伸之聚丙烯薄膜的表面上，以通常之方法不能層合，層合由（甲基）丙烯酸系聚合物與乙烯・乙烯醇共聚物之組成物所成氣體障壁層的氣體障壁性層合薄膜之製造方法。

〔課題之解決手段〕

本發明係，爲達成上述目的而提案者，其特徵爲由下述之要點所成。

即，依本發明，可提供一種氣體障壁性層合薄膜，其特徵爲在薄膜基材（A）之至少單面上，形成由乙烯含量1~19莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）的組成物（b3）所成之氣體障壁層（B）而成者。

又，依本發明，可提供在上述薄膜基材（A）之表面上形成無機氧化物蒸鍍層（a1），於該蒸鍍層面之上再形成氣體障壁層（B）所成的上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供上述薄膜基材（A）爲雙軸拉伸薄膜之上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供上述雙軸拉伸薄膜爲雙軸拉伸聚酯薄膜之上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供上述雙軸拉伸薄膜爲雙軸拉伸聚丙烯薄膜之上述氣體障壁性層合薄膜。

(6)

又，依本發明，可提供組成物（b3）爲乙烯・乙烯醇共聚物（b1）95~10 重量%、與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）5~90 重量%之組成物的上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供組成物（b3）爲交聯而成之上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）爲部份中和物之上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）爲 3~15 莫耳%之部份中和物的上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供在上述雙軸拉伸聚丙烯薄膜之表面上形成改性丙烯聚合物層（a2），於該改性丙烯聚合層（a2）的面上再形成氣體障壁層（B）而成之上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供改性丙烯聚合物（a2）爲，以不飽和羧酸或其衍生物接枝改性者之上述氣體障壁性層合薄膜。

又，依本發明，可提供將聚丙烯與改性丙烯聚合物（a2）共擠壓成型而得層合薄片後，在改性丙烯聚合物（a2）層側，塗佈乙烯含量 1~19 莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）層，進行雙軸拉伸爲其特徵之氣體障壁性層合薄膜的製造方法。

又，依本發明，可提供將聚丙烯與改性丙烯聚合物（

a2）共擠壓成型而得層合薄片後，在該層合薄片之縱方向拉伸，接著，於改性丙烯聚合物（a2）層側，塗佈乙烯含量 1~19 莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）層，再進行橫方向之拉伸爲其特徵之氣體障壁性層合薄膜的製造方法。

又，依本發明，可提供改性丙烯聚合物（a2）爲，以不飽和羧酸或其衍生物接枝改性者之上述氣體障壁性層合薄膜的製造方法。

又，依本發明，可提供（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）爲 3~15 莫耳%之部份中和物的上述氣體障壁性層合薄膜之製造方法。

〔發明之實施形態〕

針對本發明之氣體障壁性層合薄膜的構成，詳細說明如下。

<薄膜基材（A）>

本發明之薄膜基材爲熱塑性樹脂所成，係適合的雙軸拉伸而成之薄膜者。

熱塑性樹脂，有各種眾所周知者，例如，聚烯烴（聚乙烯、聚丙烯、聚 4－甲基－1－戊烯、聚丁烯等）、聚酯（聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等）、聚醯胺（尼龍－6、尼龍－66、聚間二甲苯己二醯二胺等）、或此等之混合物等等；其中

(8)

尤其以聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚醯胺等，可獲得拉伸性、透明性、剛性良好之薄膜，較爲適合。

本發明之薄膜基材係，使用此等熱塑性樹脂以各種眾所周知的方法形成之薄膜；又，雙軸拉伸薄膜基材係，使用此等熱塑性樹脂以各種眾所周知的方法雙軸拉伸而得之薄膜者；具體的說，有雙軸拉伸聚酯薄膜、雙軸拉伸聚丙烯薄膜、雙軸拉伸聚醯胺薄膜等等；其中尤其以雙軸拉伸聚酯薄膜及雙軸拉伸聚丙烯薄膜之耐酸性、剛性、透明性最爲優異。

本發明之薄膜基材中，在不損及本發明之效果的範圍，因應需求亦可適當添加吸收紫外線劑、抗氧化劑、防帶電劑、界面活性劑、顏料、螢光增白劑等，甚至二氧化矽、碳酸鈣、氧化鈦等無機粒子，丙烯酸、苯乙烯等構成成份之有機粒子。

<具有無機氧化物蒸鍍層（a1）之薄膜基材>

本發明中，基材薄膜之適合的型態爲，使用在上述薄膜基材（A）之表面上形成無機氧化物蒸鍍層（a1）的薄膜之型態者；無機氧化物有，鉻、鋅、鈷、鋁、錫及矽等之無機氧化物等等，其中尤以氧化鋁、氧化矽透明性優異之故，極爲適合。

此等無機氧化物蒸鍍於薄膜基材時，可藉由真空蒸鍍法、濺射法、離子電鍍法、化學氣相生長法等眾所周知的方法，將上述無機氧化物蒸鍍。

此基材薄膜，藉由以該蒸鍍層面介入其間，層合氣體障壁層（B）而得之層合薄膜，做爲包裝材料使用時，後加工之印刷、層壓之際、內容物填充之際的摩擦、伸長，不會造成氣體障壁性之降低，顯示優越之氣體障壁性；又，薄膜之著色極少之故，可正確辨識內容物，尤其需求高氣體障壁性之內容物、要求耐水性或耐熱水性之液狀物、煮沸物、蒸煮物等之食品包裝材料爲首的醫療用途、工業用途等各種包裝材料，極適合使用。

<具有改性丙烯聚合物（a2）之層的雙軸拉伸聚丙烯薄膜>

又，本發明中，基材薄膜之另一適合的型態爲，使用在雙軸拉伸聚丙烯薄膜之表面上形成改性丙烯聚合物層（a2）者爲基材薄膜的型態。

此基材薄膜，以該改性丙烯聚合物層（a2）面介入其間，層合氣體障壁層（B）極爲重要，藉此不必要需增黏塗層等之前處理，可提供在雙軸拉伸聚丙烯薄膜層上，適當層合由（甲基）丙烯酸系聚合物與乙烯・乙烯醇共聚物之組成物所成的氣體障壁層之氣體障壁性層合薄膜。

本發明中所使用雙軸拉伸聚丙烯薄膜（以下亦稱爲OPP薄膜），爲將聚丙烯之單獨合物、或主體量之丙烯中的少量，通常爲5莫耳%以下，爲丙烯以外之α－烯烴，例如乙烯、1－丁烯、1－己烯、4－甲基－1－戊烯、1－辛烯之共聚物，以逐次雙軸拉伸、或同時雙軸拉伸而得之薄膜。

(10)

此 OPP 薄膜爲不具自極性基之故，在薄膜表面之氣體障壁層，塗佈由乙烯・乙烯醇共聚物與（甲基）丙烯酸系聚合物之組成物層，亦有不能獲得優異黏著性的層合薄膜之虞。

本發明之重要的特徵爲，聚丙烯薄膜在無拉伸或縱方向之單軸拉伸的狀態下，於薄膜表面形成改性丙烯聚合物之層，其上塗佈由上述乙烯・乙烯醇共聚物與（甲基）丙烯酸系聚合物之組成物層，接著，將其拉伸，以最終所得薄膜爲雙軸拉伸薄膜。

因此，形成氣體障壁層之前的聚丙烯薄膜爲無拉伸之情況，其後之拉伸成爲雙軸拉伸；聚丙烯薄膜爲縱方向單軸拉伸者時，其後之拉伸，爲橫方向之單軸拉伸亦可，不論如何，最終之聚丙烯薄膜爲雙軸拉伸亦佳。

藉由本發明之改性丙烯聚合物（a2）介入於，OPP 薄膜，及以乙烯・乙烯醇共聚物與（甲基）丙烯酸系聚合物的組成物層所成氣體障壁層之間，將氣體障壁層層壓於上述 OPP 薄膜之際，以組合之特定的拉伸方法，在薄膜本身不具極性基之 OPP 薄膜表面，層合氣體障壁層之乙烯・乙烯醇共聚物與（甲基）丙烯酸系聚合物的組成物層，爲具有優越黏著強度之極適合者。

本發明中之改性丙烯聚合物（a2），爲在丙烯之單獨聚合體、或主體量之丙烯中，例如與 10 莫耳%以下之乙烯、1－丁烯、1－己烯、4－甲基－1－戊烷、1－辛烯等之 α －烯烴共聚合之共聚物中，賦予極性基而改性者；賦

予極性基之方法，沒有特別的限制，以不飽和羧酸或其衍生物之接枝改性者，具有優異之改善 OPP 薄膜與上述氣體障壁層的黏著性之效果，極爲適合。

不飽和羧酸有，丙烯酸、馬來酸、富馬酸、四氫化苯二甲酸、衣康酸、檸康酸、巴豆酸、黑巴豆酸、內向型順式－二環〔2，2，1〕庚－5－烯－2，3－二羧酸（商標名：納吉庫酸）等等；其衍生物有，鹵化醯基、醯胺、醯亞胺、酸酐、酯等。

衍生物之具體例有，例如氯化丁二醯、馬來醯胺、馬來酸酐、檸康酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸二甲酯、環氧丙基馬來酸酯等等，其中尤以不飽和羧酸或其酸酐較爲適合，特別是使用馬來酸、納吉庫酸或此等之酸酐，最理想。

以不飽和羧酸或其衍生物接枝改性之改性丙烯聚合物，適合的是，對改性前之丙烯聚合物爲 0.05~15 重量%，更適合的是，以 0.1~10 重量%之不飽和羧酸或其衍生物接枝改性。

改性丙烯聚合物（a2），適合的是，熔融流動率（MFR，230℃）爲 0.1~50g/10 分鐘，以 0.3~30g/10 分鐘更佳；又，改性丙烯聚合體中，不飽和羧酸或其衍生物之接枝量在上述範圍內，以不飽和羧酸或其衍生物改性之改性丙烯系聚合物與未改性之丙烯系聚合物的組成物亦可。

<氣體障壁層（B）>

(12)

本發明中，層合於上述基材薄膜之氣體障壁層（B）係，乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物所成者。

乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物，分別使用水或溶劑於溶液狀混合，層合於基材薄膜面；氣體障壁層之厚度，因應用途而適當設定，通常爲 0.05~10μm，以形成 0.1~5μm 之厚度較爲適合。

<乙烯・乙烯醇共聚物（b1）>

本發明中相關之乙烯・乙烯醇共聚物（b1），乙烯之含量爲 1~19 莫耳%，以 3~15 莫耳%之乙烯、與乙烯醇的共聚物更爲適合；聚合度以 100~2500 爲佳，以 300~1500 之範圍更適合；此乙烯・乙烯醇共聚物，通常，將乙烯與醋酸乙烯之共聚物皂化而得；本發明中適合使用之乙烯・乙烯醇共聚物的皂化度之範圍，以 85~99.9%較爲適合，以 92~99.9%之範圍更理想。

乙烯含量低於 1 莫耳%之共聚物、或乙烯醇單獨聚合物，在後述將其與（甲基）丙烯酸系聚合體（b2）之組成物塗佈於薄膜基材（A）後，進行加熱・交聯時，膜有變色成黃色或褐色之虞；又，乙烯含量超過 19 莫耳%之共聚物，在將其與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物塗佈於薄膜基材時，該組成物對水或水/低級脂肪醇混合系之溶解恐有困難；又，將該組成物塗佈後，乾燥之際恐

有霧白之虞。

又，聚合度 100 以下之乙烯・乙烯醇共聚物，恐不能獲得充分之氣體障壁性；聚合度超過 2500 時，在將乙烯・乙烯醇共聚物與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物塗佈於薄膜基材之際，塗液之黏度高，恐有妨礙塗佈；又，皂化度小於 85%之乙烯・乙烯醇共聚物，恐難獲得充分之氣體障壁性。

<（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）>

本發明中之（甲基）丙烯酸系聚合物（b2），係指以丙烯酸及/或（甲基）丙烯酸爲主體的聚合物之意；本發明中，（甲基）丙烯酸系聚合物爲，（甲基）丙烯酸與（甲基）丙烯酸之乙基酯或丁基酯、或者與（甲基）丙烯酸醯胺之共聚物；使用其鹼金屬鹽或銨鹽。

（甲基）丙烯酸系聚合度（b2）之聚合度，通常爲 30~3000 之範圍，以 50~2000 之範圍者更爲適合；聚（甲基）丙烯酸之聚合度低於 30 者，恐難以獲得充分之氣體障壁性；超過 3000 時，在將與乙烯・乙烯醇共聚物（b1）之組成物（b3）塗佈於薄膜基材之際，塗液之黏度高，恐會妨礙塗佈。

還有，將組成物（b3）塗佈於聚丙烯而拉伸時，以聚合度 50~2000 之範圍的聚（甲基）丙烯酸系聚合物拉伸，最容易適應配合，極爲適合。

本發明中，（甲基）丙烯酸系聚合物（b2），其部份

中和物，以 20 莫耳%以下爲宜，以 1~20 莫耳%較適合，以使用 3~15 莫耳%之範圍的聚合物更爲理想，可獲得所得氣體障壁性層合薄膜之氣體障壁性更優異者，同時透明性亦優越之故，極爲適合。

相關之部份中和物，可藉由將（甲基）丙烯酸系聚合物之羧基以鹼部份中和（即羧酸鹽）而得；鹼有，例如氫氧化鈉、氫氧化鋰、氫氧化鉀、氨（含氨水）等等；部份中和物，通常，以在（甲基）丙烯酸系聚合物之水溶液中，添加鹼而調製；藉由調整 （甲基）丙烯酸系聚合物與鹼之量比，可達到所期望之中和度。

依本發明，由後述之實施例亦可清楚了解，（甲基）丙烯酸系聚合物之中和度，影響所得層合薄膜之外觀及與薄膜基材之密著性。

中和度，可依眾所周知的下述之式求得。

中和度＝（X/Y）x100（%）

式中，X 爲部份中和後（PAA）1g 中的中和羧基之全莫耳數；Y 爲部份中和前（PPA）1g 中的羧基之全莫耳數。

<組成物（b3）>

本發明中，構成在基材薄膜（A）之至少單面上形成的氣體障壁層之組成物（b3）爲，由上述乙烯・乙烯醇共聚物（b1）95~10 重量%，以 65~10 重量%更適合，與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）5~90 重量%，以 35~90 重量

%更佳，之組成物者。

爲將本發明之組成物（b3）塗佈於薄膜基材上，以溶液或分散物之型態塗佈較爲適合；溶媒成分散媒，從成本、操作環境之觀點而言，以水或水/醇之混合系爲佳；此溶液或分散物之固形份濃度，通常爲 1~40 重量%，以 5~20 重量%更適合；上述固形份濃度低於 1 重量%時，不能獲得一定的塗膜厚度之故，必要厚塗，因而生產性恐會下降，又，潤濕性亦有降低之虞；另一方面，超過 40%者，黏度高，恐會發生塗佈之深淺不勻。

上述組成物（b3）層，經熱處理可提高組成物層之耐水性；熱處理之溫度，在對基材薄膜沒有不良影響之範圍，愈高愈佳；處理時間，在不發生變色、分解之範圍，愈長愈好；例如，基材爲雙軸拉伸聚酯薄膜時，溫度以 180~230℃較爲適合，時間以數十秒至數十分鐘爲佳。

又，熱處理之際，爲促進乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之交聯（酯化反應），將各種眾所周知的酯化催化劑，塗佈於組成物（b3）層之表面、或添加於組成物（b3）中均可。

本發明之組成物（b3）的溶液或分散液中，因應需求，在不損及本發明之目的的範圍，亦可添加滑劑、滑爽劑、防黏連劑、防帶電劑、防霧劑、顏料、染料、無機或有機之填充劑等各種添加劑。

<氣體障壁性層合薄膜>

(16)

本發明之氣體障壁性層合薄膜係，在上述基材薄膜（A）之至少單面上形成上述氣體障壁層（B）者；在使用於基材薄膜之表面上形成無機氧化物層（a1）之薄膜、或形成改性丙烯聚合物（a2）之薄膜時，以無機氧化物（a1）層或改性丙烯聚合物（a2）層介入其間，形成氣體障壁層，極爲重要。

本發明之氣體障壁性層合薄膜的厚度，因應用途適當決定，通常，薄膜基材（A）之厚度爲 5~100μm，以 9~60μm 更適合；氣體障壁層（B）之厚度爲 0.05~10μm，以 0.1~5μm 更佳；氣體障壁性層合薄膜整體之厚度爲 5~100μm，以 9~70μm 之範圍較理想。

尤其，本發明之申請項 10 中規定，以表面上形成改性丙烯聚合物（a2）之層的雙軸拉伸聚丙烯薄膜做爲薄膜基材使用之氣體障壁性層合薄膜，以改性丙烯聚合物（a2）之層介入其間，形成由乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）所成氣體障壁層（B）者；此際，在雙軸拉伸聚丙烯薄膜上，僅將上述氣體障壁層塗佈，基材薄膜與氣體障壁層的黏著性不佳之故，不能獲得適合使用於包裝等之目的的複合薄膜。

因此，本發明中，藉由在無拉伸或於縱方向拉伸之雙軸拉伸聚丙烯薄膜上，以改性丙烯聚合物之層介入其間，層合由乙烯・乙烯醇共聚物與（甲基）丙烯酸系聚合物之組成物所成的氣體障壁層，接著，將其至少在橫方向拉伸，最終爲雙軸拉伸之層合薄膜，可獲得在基材之雙軸拉伸

聚丙烯薄膜上，上述氣體障壁層堅固密著之複合薄膜。

本發明之氣體障壁層層合的 OPP 薄膜中，各層之厚度，因應用途，考量柔軟性、機械強度或經濟性等而適當決定；通常，基材薄膜之厚度爲 10~100μm，以 15~60μm 更適合；改性丙烯聚合物（a2）層之厚度爲 0.2~10μm，以 0.5~5μm 更佳；乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）所成氣體障壁層之厚度爲 0.05~10μm，以 0.1~5μm 之範圍更理想。

將本發明之上述 OPP 薄膜做爲基材的氣體障壁性層合薄膜爲，至少在基材薄膜之 OPP 薄膜的單面上，以改性丙烯聚合物層（a2）介入其間，層合上述氣體障壁層（B），係必要看；不一定限制爲此構成，因應需求，其外層可層合其他之塑膠薄膜層；又，此複合薄膜中，各層之任一層中，可添加吸收紫外線劑、防霧劑、填充劑、抗氧化劑、滑劑、顏料、防帶電劑等之眾所周知的配合劑。

本發明之氣體障壁性層合薄膜，可以各種眾所周知的方法製造而得；例如，在薄膜之至少單面上，使用氣動刮塗機、直接照相凹版塗機、照相膠版塗機、電弧照相凹版塗機、照相凹版逆塗機及噴嘴方式等之照相凹版塗機、頂料式逆塗機、底料式逆塗機及噴嘴加料式逆塗機等之逆塗機，五滾筒塗佈機、唇型塗佈機、棒桿塗佈機、逆棒桿塗佈機、模頭塗佈機等各種眾所周知的塗佈機，在上述基材薄膜上，塗佈乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與聚（甲基）丙

烯酸系聚合物（b2）之組成物的溶液、或分散物中之固形份量至可達 0.05~10g/m^2，以 0.1~5g/m^2 更適合，其後於 50~ 140℃之溫度下乾燥，即得；爲改善與塗佈分散物之面的密著性，預先進行電暈處理亦可。

又，本發明之氣體障壁性層合薄膜爲，藉由在層合薄膜之組成物（b3）層表面或其他之單面上，層合熱融著層，適合使用爲可熱封之包裝用薄膜的氣體障壁性層合薄膜。

如此之熱融著層爲，由通常做爲熱融著層之眾所周知的乙烯、丙烯、丁烯－1、己烯－1、4－甲基－戊烯－1、辛烯－1 等之α－烯烴的單獨或共聚物，高壓法低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯（所謂 LLDPE）、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯無規則共聚物、聚丁烯、聚 4－甲基－戊烯－1，低結晶性或非結晶性之乙烯・丙烯無規則共聚物、乙烯・丁烯－1 無規則共聚物、丙烯・丁烯－1 無規則共聚物等之聚烯烴或者兩種以上之組成物，乙烯・醋酸乙烯共聚物（EVA）、乙烯・（甲基）丙烯酸共聚物或其金屬鹽、或者 EVA 與聚烯烴之組成物等所得之層。

其中尤其以高壓法低密度聚乙烯、線狀低密度聚乙烯（所謂 LLDPE）、高密度聚乙烯等之乙烯系聚合物所得的熱融著層，低溫熱封性、熱封強度優異之故，極爲適合。

<氣體障壁性層合薄膜之製造方法>

(19)

使用本發明的申請項 10 中規定之，以在表面上形成改性丙烯聚合物層（a2）的 OPP 薄膜做爲基材薄膜時之氣體障壁性層合薄膜的製造方法，說明如下。

此氣體障壁性層合薄膜係，首先，將成爲基材之聚丙烯與改性丙烯聚合物（a2）共擠壓成型而得薄片後，在改性丙烯聚合物（a2）層側上，以乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）的水溶液塗佈後，將該層合薄膜以雙軸拉伸之方法，或者，將聚丙烯與改性丙烯聚合物（a1）共擠壓成型後，在縱方向拉伸而得薄片，其後在改性丙烯聚合物層側上，以乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）的水溶液塗佈後，將該層合薄膜在橫方向拉伸的方法，可獲得。

終究爲以乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）的水溶液塗佈，聚丙烯與改性丙烯聚合物之共擠壓薄片爲無拉伸或縱方向單軸拉伸者。

還有，本發明之申請項 12 中，不包含在將共擠壓薄片雙軸拉伸之薄膜上，塗佈氣體障壁層之方法，其理由如下所述。

終究，改性丙烯聚合物，藉由加熱至融點（約 1150℃）附近以上，與氣體障壁層（被黏著層）更強力黏著；另一方面，將聚丙烯雙軸拉伸，溫度在 160℃左右，又，熱固定時之溫度亦在 160℃左右之故，利用拉伸時之熱或

其後熱固定（熱處理）時之熱，改性丙烯聚合物層與氣體障壁層，可更強力而容易的黏著。

還有，塗佈於上述無拉伸或縱方口之單軸拉伸的共擠壓薄片之氣體障壁層，可依上述氣體障壁層之塗佈方法，同樣的進行。

溶液或分散物之溶媒、分散媒有，水、甲醇、乙醇、異丙醇等低級脂肪族醇類，丙酮等各種眾所周知的有機溶媒可以使用，從操作環境的觀點而言，以水或水/低級脂肪族醇類之混合系的溶媒，較爲適合；溶液或分散物之塗佈量，以固形份之量而言，通常爲 0.5~100g/m^2，以 1~50g/m^2 之範圍更適合；塗佈後，藉由在 50~140℃ 下 10 秒~3 分鐘程度之乾燥，可形成氣體障壁層。

此時，在塗佈氣體障壁層之改性丙烯聚合物（a1）之層側上，爲使與氣體障壁層之潤濕性更佳，可預先進行電暈處理等之表面處理。

獲得氣體障壁性層合薄膜時之拉伸溫度及拉伸倍率，沒有特別的限制，可依一般之條件施行；爲同時雙軸拉伸時，塗佈氣體障壁層後乾燥之，拉伸溫度爲 150~190℃，拉伸倍率縱橫各別爲 3~10 之範圍；爲逐次雙軸拉伸時，在縱拉伸溫度爲 100~145℃、拉伸倍率爲 4.5~6 倍之範圍下進行，塗佈氣體障壁層後，在橫拉伸溫度爲 150~190℃，拉伸倍率爲 9~11 之範圍下進行爲佳。

【實施方式】

〔實施例〕

以實施例說明本發明如下；本發明對此沒有任何限制。

〔實施例 1〕

將乙烯・乙烯醇共聚物（聚合度 500，皂化度 98.5 莫耳%，乙烯含量 8 莫耳%）溶解於熱水中，即得 5%水溶液 A；又，將聚丙烯酸（和光純藥工業公司製，聚合度 2080，25%水溶液），以氫氧化鈉進行 10%之中和，用水稀釋，即得 5%水溶液 B；其後，A 與 B 依表 1 之各比率混合，製作成各塗液。

將此塗液以美亞棒桿塗佈於厚 12μm 之雙軸拉伸聚酯薄膜（優尼吉卡公司製，商品名「遠普烈特 PET 12」）之電暈處理面上，以熱風乾燥機乾燥，形成厚 1.5μm 之氣體障壁層；其後，將此薄膜固定於厚紙上，在 200℃之烘爐中進行 15 分鐘之熱處理，即得氣體障壁性層合薄膜。

以下述之方法，評估所得氣體障壁性層合薄膜之性能。

（氧氣穿透度）

使用氧氣穿透度測定器（莫孔公司製，OX－TRAN 2/20），於 20℃，80%相對濕度、調節 6 小時之條件下測定；單位爲 ml/m^2・天・MPa。

（透明性）

使用分光光度計（日本分光工業公司製，Ubest－35型），測定波長500nm及400nm之光線穿透率（%）；數值愈大表示透明性愈佳；結果如表1所示。

〔表1〕

塗液之配合比率 A：B	氧氣穿透度	光線穿透率	
		500nm	400nm
15：85	4.4	86	83
20：80	3.8	84	82
25：75	4.1	84	78
30：70	4.6	84	77
35：65	5.7	84	78

〔比較例1〕

實施例1之乙烯・乙烯醇共聚物以聚乙烯醇（庫拉雷公司製，商品名「PVA105MC」，聚合度500，皂化度98.5莫耳%）替代，溶解於熱水中，即得5%水溶液D；水溶液B與實施例1相同，以D：B=35：65混合，即得塗液；接著，與實施例1同樣的製得氣體障壁性層合薄膜。

所得氣體障壁性層合薄膜，依實施例1之標準詳估，結果氧氣穿透度爲4.8 $m\ell/m^2$・天・MPa，光線穿透率爲

78%及 70%。

〔比較例 2〕

使用與比較例 1 相同之水溶液 D 及 B，以 D：B=20：80 之比率混合，即得塗液；使用此塗液，與實施例 1 同樣的製得氣體障壁性層合薄膜。

所得氣體障壁性層合薄膜，依實施例 1 之標準評估，結果氧氣穿透度爲 4.1 $m\ell/m^2$・天・MPa，光線穿透率爲 81%及 77%。

由表 1 所示之實施例 1 的結果與比較例 1、2 之結果可知，在將乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）層合之實施例 1 中的氣體障壁性層合薄膜，與比較例 1、2 相比較時，氧氣穿透度約爲相同之程度，但光線穿透率更爲優異，係透明性良好者。

〔實施例 2〕

將實施例 1 所得之乙烯・乙烯醇共聚物的 5%水溶液 A、與聚丙烯酸之水溶液 B，依 25：75 之比率混合，即得塗液。

將此塗液以美亞棒桿塗佈於厚 12μm 之氧化鋁蒸鍍雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜（東謝洛公司製，商品名「TL－PET－H#12」）之氧化鋁蒸鍍面，以熱風乾燥機乾燥，形成厚 0.5μm 之氣體障壁層；其後，將此層合

薄膜固定於厚紙，在200℃烘爐中進行5分鐘之熱處理，即得氣體障壁性層合薄膜。

測定所得氣體障壁性層合薄膜之氧氣穿透度，爲3.0 ㎖/m^2・天・MPa；又，測定所得氣體障壁性層合薄膜之波長500nm及400nm的光線穿透率，爲91%及89%。

〔實施例3〕

除使用與實施例2相同之塗液，氣體障壁層之厚度改爲0.25μm以外，其他都和實施例2同樣的製得氣體障壁性層合薄膜；所得氣體障壁性層合薄膜之氧氣穿透度爲2.9 ㎖/m^2・天・MPa，波長500nm及400nm之光線穿透率爲92%及89%。

〔實施例4〕

除實施例2中，（甲基）丙烯酸系聚合物之水溶液的聚丙烯酸（日本純藥公司製，商品名「朱利瑪－AC10L」，聚合度350，濃度40%水溶液），以氫氧化鈉進行15%之中和，用水稀釋爲5%水溶液B，依A：B=20：80之比率混合，製得塗液以外，其他都和實施例2同樣的製得具有厚0.5μm之氣體障壁層的氣體障壁性層合薄膜。

所得氣體障壁性層合薄膜之氧氣穿透率爲3.0 ㎖/m^2・天・MPa，波長500nm及400nm之光線穿透率爲91%及89%。

〔實施例 5〕

使用與實施例 4 相同之塗液，將此塗液以美亞棒桿塗佈於實施例 2 所用之厚 12μm 的氧化鋁蒸鍍雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜之氧化鋁蒸鍍面，與實施例 4 同樣的形成厚 0.25μm 之氣體障壁層，即得熱處理之氣體障壁性層合薄膜。

所得氣體障壁性層合薄膜之氧氣穿透率爲 3.6 ml/m^2・天・MPa，波長 500nm 及 400nm 之光線穿透率爲 90%及 88%。

〔實施例 6〕

除實施例 4 中，將聚合度 300、皂化度 98.5 莫耳%、乙烯含量 8 莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物溶解於熱水中，調成 5%水溶液以外，其他都和實施例 4 同樣的製得具有 0.5μm 之氣體障壁層的氣體障壁性層合薄膜。

所得氣體障壁性層合薄膜之氧氣穿透率爲 2.0 ml/m^2・天・MPa，波長 500nm 及 400nm 之光線穿透率爲 91%及 89%。

〔比較例 3〕

實施例 2 之乙烯・乙烯醇共聚物以聚乙烯醇（庫拉雷公司製，商品名「PVA105MC」聚合度 500，皂化度 98.5 莫耳%）替代，溶解於熱水中，取得 5%水溶液。

僅將此水溶液，以美亞棒桿塗佈於厚 12μm 之氧化

鋁蒸鍍雙軸拉伸聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜（東謝洛公司製，商品名「TL－PET－H#12」）之氧化鋁蒸鍍面，以熱風乾燥機乾燥，形成厚 3μm 之氣體障壁層，即得氣體障壁性層合薄膜。

所得氣體障壁性層合薄膜之氧氣穿透率爲 10.9 mℓ/m^2・天・MPa，波長 500nm 及 400nm 之光線穿透率爲 92%及 90%。

由以上之實施例 2~6 與比較例 2 之結果可知，在無機氧化物蒸鍍層之上，被覆由本發明之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）所成的氣體障壁層（B）之氣體障壁性層合薄膜，氧氣穿透性低，而且熱處理後之光線穿透率（透明性）亦極優異。

〔實施例 7〕

使用雙軸拉伸薄膜成型機，即得下述之 OPP 層合薄膜。

將融點 162℃，熔融流動率（MFR，230℃）2g/10 分鐘之聚丙烯爲基材層，在其單面上與融點 165℃，熔融流動率（MFR，230℃）3g/10 分鐘之以馬來酸酐接枝改性的改性丙烯聚合物共擠壓而得層合薄膜。

將所得層合薄膜在縱方向拉伸 5 倍後，將改性丙烯聚合物進行電暈處理，於改性丙烯聚合物（a2）之層側，塗佈乙烯・乙烯醇共聚物（聚合度 300，乙烯含量 8 莫耳%

，皂化度 98.5 莫耳%，濃度 10%）與聚丙烯酸（日本純藥公司製，商品名「朱利馬－AC10L」，聚合度 350，濃度 40%水溶液稀釋至 10%），依表 2 所示之比率混合的水溶液後，於 140℃，30 秒之條件下，乾燥。

還有，依分別之混合比例使用中和度爲 0%、5%、10%、及 20%之聚丙烯酸。

接著，在 160℃熱風循環之拉幅器，於橫方向拉伸 10 倍後，在 150℃下 5 秒鐘熱風固定，即得雙軸拉伸之聚丙烯複合薄膜；所得複合薄膜之各層的厚度爲，聚丙烯基材薄膜層 20μm、改性丙烯聚合物層 1μm、氣體障壁層 0.25μm。

所得氣體障壁性層合薄膜之外觀、與基材之密著性及氧氣穿透度，以下述之方法評估，結果如表 2 所示。

（外觀）以目視評估所得 OPP 複合薄膜之外觀。

○：良好

△：發生白色之深淺不勻斑點。

x：不能形成連續膜（氣體障壁層）

（基材密著性）以賽璐仿膠帶剝離

在 OPP 複合薄膜之氣體障壁層上，以尼吉邦公司製之賽璐仿膠帶（寬度 24mm）膠黏 6cm 長，以手指強力按壓後，將膠指之賽璐仿膠帶急速拉起 180 度，觀察氣體障壁層之狀態。

○：未剝離

△：確認 10%以下剝離

×：確認 10%以上剝離

（氧氣穿透度）

使用氧氣穿透度測定器（莫孔公司製，OX－TRAN2/20），於 20℃，0%相對濕度、調節 1 小時之條件下測定；單位爲 ㎖/m^2・天・MPa。

還有，表中「－」所示，爲 OPP 複合薄膜的外觀不良之故，不進行基材密著性及氧氣穿透度的測定之意。

〔表 2〕

b1:b2 混合比	外觀				基材密著性				氧氣穿透度			
0：10	○	○	×	×	×	×	－	－	90	30	－	－
2：8	○	○	○	×	×	○	○	－	70	20	15	－
4：6	○	○	○	×	△	○	○	－	34	11	15	－
6：4	△	○	○	×	△	○	○	－	12	13	18	－
10：0	×	×	×	×	－	－	－	－	－	－	－	－
b2 之中和度→	0	5	10	20	0	5	10	20	0	5	10	20

*b1：乙烯・乙烯醇共聚物

*b2：（甲基）丙烯酸系聚合物

〔比較例 4〕

除實施例 7 中不使用改性丙烯聚合物，在聚丙烯薄膜上塗佈乙烯・乙烯醇共聚物與聚丙烯酸之混合物水溶液以

外，其他都和實施例 1 同樣的進行。

但，氣體障壁層使用以 10%之中和度的聚丙烯酸 7：乙烯・乙烯醇共聚物 3 之比率混合的水溶液。

所得複合薄膜，雖外觀良好，但基材之剝離性爲 100%剝離，不能使用爲包裝材料。

〔發明之功效〕

依本發明，藉由在薄膜基材之至少單面上，形成由乙烯・乙烯醇共聚物與（甲基）丙烯酸系聚合物之組成物所成的氣體障壁層，可提供不會因交聯而使透明性降低，透明性優越，而且在高濕度下氧氣等之障壁性、耐彎曲性優異的氣體障壁層。

又，使用在表面上形成無機氧化物蒸鍍層之薄膜做爲薄膜基材，以蒸鍍層面介入其間被覆氣體障壁層之氣體障壁性層合薄膜，在將其使用爲包裝材料時，於後加工之印刷、層壓之際，或填充內容物之際，不會因摩擦、伸長而使氣體障壁性降低，顯示優異之氣體障壁性；又，薄膜的著色極少之故，可正確辨識內容物，尤其要求高氣體障壁性之內容物，要求耐水性之液狀物、煮沸物、蒸煮物等之食品包裝材料爲首的醫療用途、工業用途等各式各樣的包裝材料，極適合使用。

進而，使用在表面上形成改性丙烯聚合物層之 OPP 薄膜做爲薄膜基材，以該改性丙烯聚合物層介入其間被覆氣體障壁層時，可獲得氣體障壁層強力黏著於基材薄膜上

(30)

之氣體障壁性層合薄膜，此氣體障壁性層合薄膜爲，在OPP本來的特性加上透明性、機械強度、剛性等極爲優異之特徵，抑制氧氣、水蒸氣之穿透的性能優越之故，極適合使用爲包裝材料，尤其是內容易受氧氣、水之影響的食品類、化粧品類、醫藥品等之包裝材料。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：氣體障壁性層合薄膜及其製造方法

本發明提供，經交聯亦無透明性下降之虞，透明性優越，在高濕度下之氣體障壁性優異的氣體障壁性層合薄膜，及其製造方法。

氣體障壁性層合薄膜，其特徵爲，在基材薄膜之至少單面上，層合由乙烯含量爲1~19莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）的組成物（b3）之層所成氣體障壁層而成者。

基材薄膜，使用在薄膜表面形成無機氧化物蒸鍍層者，或在薄膜表面形成改性丙烯聚合物層之OPP薄膜時，能獲得基材密著性更加優異之上述氣體障壁性層合薄膜。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種氣體障壁性層合薄膜，其特徵爲在薄膜基材（A）之至少單面上，形成由乙烯含量 1~19 莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）、與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）所成的氣體障壁層（B）而成者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氣體障壁性層合薄膜，其中在上述薄膜基材（A）之表面形成無機氧化物蒸鍍層（a1），經由該蒸鍍層面，形成氣體障壁層（B）而成者。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之氣體障壁性層合薄膜，其中上述薄膜基材（A）爲雙軸拉伸薄膜者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之氣體障壁性層合薄膜，其中上述雙軸拉伸薄膜爲雙軸拉伸聚酯薄膜者。

5. 如申請專利範圍第 3 項之氣體障壁性層合薄膜，其中上述雙軸拉伸薄膜爲雙軸拉伸聚丙烯薄膜者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之氣體障壁性層合薄膜，其中組成物（b3）爲乙烯・乙烯醇共聚物（b1）95~10 重量%、與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）5~90 重量%之組成物者。

7. 如申請專利範圍第 1~6 項中任一項之氣體障壁性層合薄膜，其中組成物（b3）爲交聯而成者。

8. 如申請專利範圍第 1~6 項中任一項之氣體障壁性層合薄膜，其中（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）爲部份中和物者。

(2)

9. 如申請專利範圍第 8 項之氣體障壁性層合薄膜，其中（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）爲 3~15 莫耳%之部份中和物者。

10. 如申請專利範圍第 5~9 項中任一項之氣體障壁性層合薄膜，其中在上述雙軸拉伸聚丙烯薄膜之表面上形成改性丙烯聚合物層（a2），以該改性丙烯聚合物層（a2）面介入其間，形成氣體障壁層（B）而成者。

11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之氣體障壁性層合薄膜，其中改性丙烯聚合物（a2）爲，以不飽和羧酸或其衍生物接枝改性者。

12. 一種氣體障壁性層合薄膜之製造方法，其特徵爲將聚丙烯與改性丙烯聚合物（a2）與擠壓成型而得層合薄片後，於改性丙烯聚合物（a2）層側塗佈乙烯含量 1~19 莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）、與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）層，進行雙軸拉伸者。

13. 一種氣體障壁性層合薄膜之製造方法，其特徵爲將聚丙烯與改性丙烯聚合物（a2）共擠壓成型而得層合薄片後，在該層合薄片之縱方向拉伸，接著於改性丙烯聚合物（a2）層側塗佈乙烯含量 1~19 莫耳%之乙烯・乙烯醇共聚物（b1）、與（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）之組成物（b3）層，再進行橫方向之拉伸者。

14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之氣體障壁性層合薄膜的製造方法，其中改性丙烯聚合物（a2）爲，以不飽和羧酸或其衍生物接枝改性者。

(3)

15. 如申請專利範圍第12~14項中任一項之氣體障壁性層合薄膜的製造方法，其中（甲基）丙烯酸系聚合物（b2）爲3~15莫耳%之部份中和物者。

柒、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無