



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410031627. X

[43] 公开日 2004年10月6日

[11] 公开号 CN 1533888A

[22] 申请日 2004. 3. 31

[21] 申请号 200410031627. X

[30] 优先权

[32] 2003. 3. 31 [33] JP [31] 2003 - 093393

[32] 2003. 4. 2 [33] JP [31] 2003 - 099320

[32] 2003. 4. 17 [33] JP [31] 2003 - 113072

[71] 申请人 东赛璐株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 中村修 户田钦一

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 阻透性层积膜及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种不必担心因交联而降低透明性的透明性好、高湿度下阻透性好的阻透性层积膜及其制造方法。它提供特征在于：在基材薄膜的至少一面上层积包括乙烯含量为 1 ~ 19 摩尔%的乙烯-乙醇共聚物(b1)和(甲基)丙烯酸类共聚物的组合物(b3)的层的阻透层的阻透性层积膜。就基材薄膜而言，在使用薄膜表面形成有无机氧化物蒸镀层的薄膜或在薄膜表面形成有改性丙烯聚合物层的 OPP 薄膜时，能得到基材粘合性更好的阻透性层积膜。

1. 一种阻透性层积膜，其特征在于，在薄膜基材（A）的至少一面上形成包括乙烯含量为 1~19 摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类共聚物（b2）的组合物（b3）的阻透层（B）。
- 5
2. 如权利要求 1 所述的阻透性层积膜，其特征在于，在所述薄膜基材（A）的表面形成有无机氧化物蒸镀层（a1），以所述蒸镀层面为媒介形成阻透层（B）。
- 10
3. 如权利要求 1 或 2 所述的阻透性层积膜，其特征在于，所述薄膜基材（A）为双向延伸薄膜。
4. 如权利要求 3 所述的阻透性层积膜，其特征在于，所述双向延伸薄膜为双向延伸聚酯薄膜。
- 15
5. 如权利要求 3 所述的阻透性层积膜，其特征在于，所述双向延伸薄膜为双向延伸聚丙烯薄膜。
6. 如权利要求 1 所述的阻透性层积膜，其特征在于，组合物（b3）为 95~10 重量%的乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和 5~90 重量%的（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物。
- 20
7. 如权利要求 1~6 任一项所述的阻透性层积膜，其特征在于，组合物（b3）交联而成。
- 25
8. 如权利要求 1~6 任一项所述的阻透性层积膜，其特征在于，（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）为部分中和物。
9. 如权利要求 8 所述的阻透性层积膜，其特征在于，（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）为 3~15%的部分中和物。
- 30

10. 如权利要求 5~9 任一项所述的阻透性层积膜, 其特征在于, 所述双向延伸聚丙烯薄膜在表面上形成改性丙烯聚合物层 (a2), 以所述改性丙烯聚合物层 (a2) 面为媒介形成阻透层 (B)。

5 11. 如权利要求 9 或 10 所述的阻透性层积膜, 其特征在于, 改性丙烯聚合物 (a2) 为不饱和羧酸或其衍生物接枝改性产物。

10 12. 一种阻透性层积膜的制造方法, 其特征在于, 将聚丙烯和改性丙烯聚合物 (a2) 共挤出成型得到层积膜后, 在改性丙烯聚合物 (a2) 层侧涂布乙烯含量为 1~19 摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 和 (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 的组合物 (b3) 层, 进行双向延伸。

15 13. 一种阻透性层积膜的制造方法, 其特征在于, 将聚丙烯和改性丙烯聚合物 (a2) 共挤出成型得到层积膜后, 在纵向延伸所述层积膜, 然后, 在改性丙烯聚合物 (a2) 层侧涂布乙烯含量为 1~19 摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 和 (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 的组合物 (b3) 层, 在横向延伸。

20 14. 如权利要求 12 或 13 所述的阻透性层积膜的制造方法, 其特征在于, 改性丙烯聚合物 (a2) 是不饱和羧酸或其衍生物接枝改性的产物。

25 15. 如权利要求 12~14 任一项所述的阻透性层积膜的制造方法, 其特征在于, (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 为 3~15%的部分中和物。

阻透性层积膜及其制造方法

技术领域

- 5 本发明涉及具有透明性，阻氧性、阻汽性等阻透性——特别是高温下的阻透性——优异，用作包装材料时，具有极佳的阻透性的层积膜及其制造方法，具体而言，涉及在薄膜基材的至少一面上，形成有用作阻透层的由乙烯-乙醇共聚物和（甲基）丙烯酸聚合物的组合物构成的阻透层的阻透性层积膜及其制造方法。

10

背景技术

- 近年来，就具有阻氧性或阻汽性等阻透性的材料，备受关注的有由真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、化学气相成长法等薄膜基材上形成氧化硅、氧化铝等无机氧化物的透明阻透性膜。由于这种透明阻透性膜通常是在由透明性好、刚性佳的双向延伸聚酯膜构成的基材面上蒸镀无机氧化物膜而形成的，所以，在直接使用蒸镀层时摩擦等较弱，当用作包装膜时，在后加工的印刷、层压等时或填充内容物时，因摩擦或延伸，使无机氧化物产生裂缝，阻透性降低。

- 另外，还有如下提案：在双向延伸薄膜基材上层积具有阻透性的聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物的方法（例如，专利文献 1）；或在双向延伸薄膜基材上被覆聚乙烯醇和聚（甲基）丙烯酸的组合物的方法（例如，专利文献 2）；在金属氧化物薄膜上层积具有阻透性的聚乙烯醇的方法（例如，专利文献 3）；在由无机化合物构成的蒸镀层面上涂布水溶性高分子、含有（a）一种以上的醇盐和 / 或其水解物或（b）氯化锡的至少其中之一的水溶液、或以水 / 醇混合溶液为主剂的涂剂的层积膜（专利文献 4）；涂布含有特定的有机硅烷、含有甲硅烷基的氟类聚合物和聚有机硅氧烷的涂层组合物而形成的层积膜（专利文献 5）；或涂布由聚乙烯醇类树脂和烷氧基金属类化合物构成的涂剂而形成的阻透性涂膜（专利文献 6）。

另外，就着眼于基材层的技术而言，已知有在热塑性树脂层上邻接层积由聚乙烯醇和聚（甲基）丙烯酸或其部分中和物的混合物形成的膜而形成的阻透性层积体（专利文献 7），就热塑性树脂层而言，没有特别限定，例如，可以举出：聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、尼龙 6、尼龙 66、尼龙 12、尼龙 6-尼龙 66 共聚物、尼龙 6-尼龙 12 共聚物等聚酰胺；低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直链状低密度聚乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚丙烯、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸酯（盐）共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等聚烯烃；聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚苯硫醚。

10 另外，还有由热塑性树脂构成的至少单向延伸的基材层的至少一面上具有在 60℃ 的水中经 15 分钟处理后的情况下，减少率为 30% 以下的烯烃含量为 1~25 摩尔%的聚乙烯醇类聚合物层的层积体（专利文献 8）的提案。

15 但是，将聚乙烯醇层积而形成的阻透性膜在高湿度下的阻氧性降低，聚乙烯醇和聚（甲基）丙烯酸的组合物有交联时因发黄等导致透明性降低的情况。

20 由于双向延伸聚丙烯薄膜透明性、机械强度、刚性等方面的优异性能而用于以包装材料为代表的广泛领域，不仅如此，由于双向延伸聚丙烯薄膜透氧性和透汽性好，所以，当用作食品、化妆品、医药品等包装材料时，为防止被包装物的变质，通常使用在薄膜的一面上层积有用于减小透氧度和透汽度的阻透层的复合薄膜。

另外，尽管聚乙烯醇和（甲基）丙烯酸类聚合物的组合物的阻透性好，但根据本发明人等的研究可知，当用作基材的热塑性树脂为聚丙烯时，不能直接利用涂敷进行层积。

25 而专利文献 8 上述的层积体，对聚乙烯醇类聚合物的耐水性进行了改进，阻透性、透明性好，但当涂敷液的粘度过高时，会给涂敷带来障碍，该问题的对策是降低粘度，就此而言，当使用聚合度为 500 以下的乙烯-乙醇共聚物时，具有当将层积体延伸到 10 倍左右时、不能追随而导致膜断裂的问题。本发明人等针对现有技术的问题点，开发出无需进行结合层等预处理，适于在双向延伸聚丙烯薄膜层上层积

30

包括聚（甲基）丙烯酸和聚乙烯醇的混合物的阻透层的复合薄膜，已经作为发明 2003-43300 号（在先申请）提出了专利申请。

5 然后，在深入研究上述在先申请的同时，反复研究应进一步开发的技术，除上述在先申请的聚乙烯醇之外，使用乙烯-乙烯醇共聚物，与在先申请一样，发现可得到具有层积体的延伸追随性、具有优异的阻透性的复合薄膜，完成本发明。

专利文献 1：日本特开昭 60-157830 号公报（权利要求书）；

专利文献 2：日本专利第 3203287 号公报（权利要求 1）；

专利文献 3：日本特开平 6-316025 号公报（权利要求 1）；

10 专利文献 4：日本专利第 2790054 号公报（权利要求 1）；

专利文献 5：日本特开 2000-63752 号公报（权利要求 7、11）；

专利文献 6：日本特开 2002-173631 号公报（权利要求 1、11）；

专利文献 7：日本特开平 7-205379 号公报；

专利文献 8：日本特开 2001-191461 号公报。

15

发明内容

在此，本发明的目的在于提供即使由热处理实施涂剂交联，因发黄等而导致的透明性的降低也很少，高湿度下的阻透性优异的阻透性层积膜。

20 而本发明的另一目的是提供不必进行结合层等预处理、在双向延伸聚丙烯薄膜上层积包括（甲基）丙烯酸类共聚物和乙烯-乙烯醇共聚物的组合物的阻透层的阻透性层积膜。

25 另外，本发明的又一目的是提供在双向延伸聚丙烯薄膜的表面上，层积用通常方法不能层积的包括（甲基）丙烯酸类共聚物和乙烯-乙烯醇共聚物的组合物的阻透层的阻透性层积膜的制造方法。

本发明是为达到上述目的而提出的技术方案，其特征在于，满足下述要件。

30 即，本发明所提供的阻透性层积膜，其特征在于，在薄膜基材（A）的至少一面上形成包括：乙烯含量为 1~19 摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类共聚物（b2）的组合物（b3）的阻透层（B）。

另外，本发明还提供在上述薄膜基材（A）的表面形成有无机氧化物蒸镀层（a1），以该蒸镀层面为媒介形成阻透层（B）的上述阻透性层积膜。

5 另外，本发明还提供上述薄膜基材（A）为双向延伸薄膜的上述阻透性层积膜。

另外，本发明还提供上述双向延伸薄膜为双向延伸聚酯薄膜的上述阻透性层积膜。

另外，本发明还提供上述双向延伸薄膜为双向延伸聚丙烯薄膜的上述阻透性层积膜。

10 另外，本发明还提供组合物（b3）为95~10重量%的乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和5~90重量%的（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物的上述阻透性层积膜。

另外，本发明还提供组合物（b3）交联的上述阻透性层积膜。

15 另外，本发明还提供（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）为部分中和物的上述阻透性层积膜。

另外，本发明还提供（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）为3~15%的部分中和物的上述阻透性层积膜。

20 另外，本发明还提供上述双向延伸聚丙烯薄膜在表面上形成改性丙烯聚合物层（a2）、通过该改性丙烯聚合物层（a2）面形成阻透层（B）的上述阻透性层积膜。

另外，本发明还提供改性丙烯聚合物（a2）为不饱和羧酸或其衍生物的接枝改性产物的上述阻透性层积膜。

25 另外，本发明提供一种阻透性层积膜的制造方法，其特征在于，将聚丙烯和改性丙烯聚合物（a2）共挤出成型得到层积膜后，在改性丙烯聚合物（a2）层一侧涂布乙烯含量为1~19摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物（b3）层，进行双向延伸。

30 另外，本发明还提供一种阻透性层积膜的制造方法，其特征在于，将聚丙烯和改性丙烯聚合物（a2）共挤出成型得到层积膜后，在纵向延伸该层积膜，然后在改性丙烯聚合物（a2）层一侧涂布乙烯含量为1~19摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）

的组合物 (b3) 层, 进行横向延伸。

另外, 本发明还提供改性丙烯聚合物 (a2) 为不饱和羧酸或其衍生物的接枝改性产物的上述阻透性层积膜的制造方法。

5 另外, 本发明还提供 (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 为 3~15% 的部分中和物的上述阻透性层积膜的制造方法。

具体实施方式

下面, 详细说明本发明的阻透性层积膜的构成。

薄膜基材 (A)

10 本发明的薄膜基材为由热塑性树脂形成的薄膜, 优选为双向延伸薄膜。

就该热塑性树脂而言, 可以举出各种已知的热塑性树脂, 例如, 聚烯烃 (聚乙烯、聚丙烯、聚 4-甲基-1-戊烯、聚丁烯等)、聚酯 (聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等)、
15 聚酰胺 (尼龙-6、尼龙-66、聚间二甲苯己二酰二胺等) 或其混合物。其中, 由于聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺等能得到延伸性、透明性、刚性好的薄膜而作为优选。

本发明的薄膜基材为使用上述热塑性树脂由各种已知方法成型而得的薄膜, 而双向延伸薄膜基材为使用上述热塑性树脂由各种已知方
20 法进行双向延伸而得到的薄膜。具体可以举出双向延伸聚酯薄膜、双向延伸聚丙烯薄膜、双向延伸聚酰胺薄膜, 其中, 双向延伸聚酯薄膜、双向延伸聚丙烯薄膜耐酸性、刚性、透明性方面优异。

在本发明的薄膜基材中, 在无损于本发明效果的范围内, 还可根据
25 需要适当添加紫外线吸收剂、抗氧化剂、抗静电剂、表面活性剂、颜料、荧光增白剂等以及二氧化硅、碳酸钙、氧化钛等无机颗粒, 以丙烯基、苯乙烯等为结构成份的有机颗粒。

具有无机氧化物蒸镀层 (a1) 的薄膜基材

在本发明中, 基材薄膜的优选形态为使用在上述薄膜基材 (A) 的表面形成有无机氧化物蒸镀层 (a1) 的薄膜的形态。就无机氧化物而言, 可以举出铬、锌、钴、铝、锡和硅等无机氧化物, 其中, 因氧化
30 铝、二氧化硅 (氧化硅) 透明性好而为优选。

在薄膜基材上蒸镀这些无机氧化物可利用真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、化学气相成长法等已知方法蒸镀上述无机氧化物。

5 该基材薄膜通过以该蒸镀层面为媒介层积阻透层 (B)，当将得到的层积膜用于包装材料时，在后续加工的印刷或层压时，没有因填充内容物时的摩擦或伸长导致阻透性降低，显示出优异的阻透性。且由于薄膜着色少，所以能正确认识内容物，特别适用于以需要高阻透性的内容物、对耐水性或耐热水性有要求的流体、加热加压杀菌真空密封 (ボイル、レトルト) 袋等食品包装材料为代表的医疗用途、工业用途等各种各样的包装材料。

10

具有改性丙烯聚合物层 (a2) 的双向延伸聚丙烯薄膜

另外，本发明中，基材薄膜的其它优选形态是将在双向延伸聚丙烯薄膜的表面形成有改性丙烯聚合物层 (a2) 的物质用作基材薄膜的形态。

15

该基材薄膜的重要之处是以该改性丙烯聚合物层 (a2) 面为媒介与阻透层 (B) 层积，由此，能提供无需进行结合层等预处理，在双向延伸聚丙烯薄膜层上适当层积含有 (甲基) 丙烯酸类共聚物和乙烯-乙醇共聚物的组合物的阻透层的阻透性层积膜。

20

本发明所用的双向延伸聚丙烯薄膜 (以下也称为“OPP 薄膜”) 是逐次或同时双向延伸丙烯的单聚物或主体量的丙烯与少量——通常为 5 摩尔%以下——的丙烯之外的 α -烯烃，例如乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯的共聚物而得到的薄膜。

25

该 OPP 薄膜由于其本身没有极性基团，所以薄膜表面为阻透层，即使涂布乙烯-乙醇共聚物和 (甲基) 丙烯酸类聚合物的组合物层，也有可能不能直接得到粘合性好的层积膜。

30

本发明的重要特征在于，聚丙烯薄膜是无延伸或纵向单轴延伸状态，在薄膜表面形成改性丙烯聚合物的层，在其上面涂布上述乙烯-乙醇共聚物和 (甲基) 丙烯酸类共聚物的组合物层，然后延伸该层，使最终得到的薄膜形成双向延伸薄膜。

因此，形成阻透层前的聚丙烯薄膜在无延伸时，之后的延伸为双向延伸，而当聚丙烯薄膜为纵向单向延伸的薄膜时，之后的延伸就可

以是横向的单向延伸，总之，只要最终的聚丙烯薄膜为双向延伸即可。

通过使本发明的改性丙烯聚合物（a2）存在于 OPP 薄膜、含有乙烯-乙醇共聚物和（甲基）丙烯酸类共聚物的组合物层的阻透层之间，将阻透层层压在上述 OPP 薄膜上时，通过组合使用特定的延伸手段，
5 适于将作为阻透层的乙烯-乙醇共聚物和（甲基）丙烯酸类共聚物的组合物层以优异的粘合强度层积在薄膜本身没有极性基团的 OPP 薄膜表面。

本发明的改性丙烯聚合物（a2）是指赋予丙烯单聚物或主体量的丙烯与例如 10 摩尔%以下的乙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、
10 1-辛烯等 α -烯烃的共聚而成的共聚物以极性基团，改性而得的物质。赋予极性基的方法无特别限制，而由于在与 OPP 薄膜和上述阻透层的粘合性方面的改善效果优异优选为由不饱和羧酸或其衍生物接枝改性的产物。

就不饱和羧酸而言，可以举出丙烯酸、马来酸、富马酸、四氢化邻苯二甲酸、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、异巴豆酸、内向型顺式-二环
15 [2,2,1]庚-5-烯-2,3-二羧酸（商标名：Nadic 酸）等，而其衍生物，可以举出酰基卤化物、酰胺、酰亚胺、酸酐、酯等。

上述衍生物的具体例，可以举出例如马来酰氯（malenyl chloride）、苹果酰亚胺、马来酸酐、柠康酸酐、马来酸单甲酯、马来酸二甲酯、
20 马来酸缩水甘油酯等，其中，优选为不饱和二羧酸或其酸酐，特别优选为使用马来酸、Nadic 酸或其酸酐。

由不饱和羧酸或其衍生物接枝改性的改性丙烯聚合物，优选为基于改性前的丙烯聚合物由 0.05~15 重量%，更优选为由 0.1~10 重量%的不饱和羧酸或其衍生物接枝改性。

改性丙烯聚合物（a2）优选为熔融指数（MFR，230℃）为 0.1~50 克 / 10 分，更优选为 0.3~30 克 / 10 分。且改性丙烯聚合物也可为不饱和羧酸或其衍生物的接枝量在上述范围内，由不饱和羧酸或其衍生物改性的改性丙烯类聚合物与未改性的丙烯类聚合物的组合物。
25

30 阻透层（B）

在本发明中，层积在上述基材薄膜上的阻透层（B）是包括乙烯-

乙烯醇共聚物 (b1) 和 (甲基) 丙烯酸类共聚物 (b2) 的组合物构成的。

5 乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 和 (甲基) 丙烯酸类共聚物 (b2) 的组合物分别以用水或溶剂的溶液状混合, 层积在基材薄膜面上。阻透层的厚度根据用途适当设定, 通常形成 $0.05\sim 10\mu\text{m}$ 、优选形成 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 左右的厚度。

乙烯-乙烯醇共聚物 (b1)

10 本发明的乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 是乙烯含量为 $1\sim 19$ 摩尔%、优选为 $3\sim 15$ 摩尔%的乙烯和乙烯醇的共聚物, 优选为聚合度在 $100\sim 2500$ 、更优选为在 $300\sim 1500$ 的范围内。该乙烯-乙烯醇共聚物通常是由乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物皂化而得。本发明所用的优选的乙烯-乙烯醇共聚物的皂化度范围优选为 $85\sim 99.9\%$, 更优选为 $92\sim 99.9\%$ 的范围。

15 乙烯含量小于 1 摩尔%的共聚物或乙烯醇单聚物与后述 (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 的组合物涂布在薄膜基材 (A) 上后, 加热、交联时有膜变黄或变褐的可能。而乙烯含量大于 19 摩尔%的共聚物与 (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 的组合物 (b3) 涂布在薄膜基材 (A) 上时, 该组合物有可能难溶于水或水 / 低级脂肪醇混合体系, 且涂布该组合物后, 干燥时有可能变白。

20 另外, 聚合度为 100 以下的乙烯-乙烯醇共聚物有可能得不到充分的阻透性; 而当聚合度大于 2500 时, 乙烯-乙烯醇共聚物与 (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 的组合物涂布在薄膜基材上时, 有可能因涂布液粘度增高, 造成涂布困难。另外, 皂化度小于 85 摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物有可能不能得到充分的阻透性。

(甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2)

30 在本发明中, (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 是指以丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸为主体的聚合物。就本发明的 (甲基) 丙烯酸类聚合物而言, 使用的是 (甲基) 丙烯酸和 (甲基) 丙烯酸乙酯或丁酯或 (甲基) 丙烯酰胺的共聚物、及其碱金属盐或铵盐。

(甲基)丙烯酸类聚合物(b2)的聚合度通常在30~3000的范围内,更优选为在50~2000的范围内。聚(甲基)丙烯酸的聚合度小于30的聚合物有可能得不到充分的阻透性;而当聚合度大于3000时,将其与乙烯-乙醇共聚物(b1)的组合物(b3)涂布在薄膜基材上时,有可能因涂布液粘度增高,造成涂布困难。

另外,将组合物(b3)涂布在聚丙烯上并延伸时,因50~2000范围的聚(甲基)丙烯酸类聚合物易于延伸追随,因而为优选。

在本发明中,就(甲基)丙烯酸类聚合物(b2)而言,其部分中和物使用优选为20%以下、更优选为1~20%、特别优选为3~15%范围的聚合物时,所得阻透性层积膜的阻透性更优异,且透明性好,因而为优选。

上述部分中和物可由碱与(甲基)丙烯酸类聚合物的羧基部分中和而得到(即,形成羧酸盐)。就碱而言,可以举出例如氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾、铵(包括氨水)等。部分中和物通常由向(甲基)丙烯酸类聚合物水溶液中加碱调制而成。通过调整(甲基)丙烯酸类聚合物和碱之间的含量比,可得到所期中和度。

在本发明中,由下述实施例可知,(甲基)丙烯酸类聚合物的中和度会影响所得层积膜的外观和与薄膜基材的密合性等。

中和度可由下述已知公式求得。

中和度 = $(X / Y) \times 100\%$

在此,X为部分中和的1g PAA中的被中和的羧基的总摩尔数,Y为部分中和前的1g PAA中的羧基的总摩尔数。

组合物(b3)

本发明中,构成至少形成在基材薄膜(A)一面上的阻透层的组合物(b3)是95~10重量%、优选为65~10重量%的上述乙烯-乙醇共聚物(b1)和5~90重量%、优选为35~90重量%的(甲基)丙烯酸类共聚物(b2)的组合物。

为将本发明的组合物(b3)涂布在薄膜基材上,优选为在溶液或分散单元的形态下涂布,就溶剂或分散媒介而言,考虑到成本、操作环境等方面,优选为水或水/乙醇混合体系。该溶液或分散单元的固

体成份的浓度通常为 1~40 重量%，优选为 5~20 重量%。当上述固体成份浓度小于 1%时，为得到一定的涂膜厚度需要涂得较厚，有可能降低生产率，且还有可能降低浸润性。而当大于 40%时，则有可能因粘度升高导致涂布不均匀。

5 上述组合物 (b3) 曾可通过热处理提高组合物层的耐水性。热处理的条件优选为在对基材薄膜没有不良影响的范围内尽可能高，处理时间优选为在不产生变色或分解的范围内尽可能长。例如，当基材为双向延伸聚酯薄膜时，温度优选为 180~230℃，时间优选为数十秒~数十分钟。

10 另外，在热处理时，为了促进乙烯-乙醇共聚物 (b1) 和 (甲基)丙烯酸类聚合物 (b2) 的交联 (酯化反应)，也可将各种已知的酯化催化剂涂布在组合物 (b3) 层的表面或添加到组合物 (b3) 中。

15 在本发明的组合物 (b3) 的溶液或分散液中，在无损于本发明目的的范围内，根据需要还可添加润滑剂、增滑剂、防粘剂、抗静电剂、防雾剂、颜料、染料、无机或有机填充剂等各种添加剂。

阻透性层积膜

20 本发明的阻透性层积膜是在上述基材薄膜 (A) 的至少一面上形成有上述阻透层 (B) 的产品，当使用在基材薄膜的表面形成有无机氧化物层 (a1) 的薄膜或形成有改性丙烯聚合物层 (a2) 的薄膜时，重要的是以无机氧化物层 (a1) 层或改性丙烯聚合物层 (a2) 层为媒介形成阻透层。

25 本发明的阻透性层积膜的厚度可根据用途适当决定，通常，薄膜基材 (A) 的厚度为 5~100μm，优选为 9~60μm，阻透层 (B) 的厚度为 0.05~10μm，优选为 0.1~5μm，阻透性层积膜整体厚度为 5~100μm，优选为 9~70μm 的范围。

30 特别是本发明的将表面形成有改性丙烯聚合物 (a2) 层的双向延伸聚丙烯薄膜用作薄膜基材的阻透性层积膜是以改性丙烯聚合物 (a2) 层为媒介，形成包括乙烯-乙醇共聚物 (b1) 和 (甲基)丙烯酸类聚合物 (b2) 的组合物 (b3) 的阻透层 (B) 的薄膜。此时，在双向延伸聚丙烯薄膜上仅涂有上述阻透层时，因为基材薄膜和阻透层的粘合性

差，所以得不到适用于包装等目的的复合薄膜。

因此，在本发明中，在无延伸或纵向延伸的双向延伸聚丙烯薄膜上，以改性丙烯聚合物层为媒介，层积包括乙烯-乙烯醇共聚物和（甲基）丙烯酸类共聚物的组合物的阻透层，然后至少使其横向延伸，最终形成双向延伸层积膜，由此得到在作为基材的双向延伸聚丙烯薄膜上牢固粘合有上述阻透层的复合薄膜。

本发明的层积有阻透层的 OPP 薄膜中的各层厚度可根据用途，考虑到柔软性、机械强度或经济性等而适当决定，通常，基材薄膜的厚度为 10~100 μm ，优选为 15~60 μm ；改性丙烯聚合物（a2）层的厚度为 0.2~10 μm ，优选为 0.5~5 μm ；乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物（b3）阻透层的厚度为 0.05~10 μm ，优选为 0.1~5 μm 的范围。

本发明的以上述 OPP 薄膜为基材的阻透性层积膜有必要以改性丙烯聚合物层（a2）为媒介至少在基材薄膜的 OPP 薄膜的一面上层积上述阻透层（B），但也不必限于该结构，还可根据需要层积其它塑料薄膜层作为其外层。另外，在该复合薄膜中，各层中的任一层都可添加紫外线吸收剂、防雾剂、填充剂、抗氧化剂、润滑剂、颜料、抗静电剂等已知添加剂。

本发明的阻透性层积膜可用各种已知方法制得。例如，在薄膜基材的至少一面上，使用气刀涂布机、直接照相凹版涂布机、照相凹版胶印、弧光照相凹版涂布机（arc gravure coater）、逆向凹印涂布机（gravure reverse）以及喷嘴式等凹印涂布机；顶部加料逆转涂布机、底部加料逆转涂布机以及喷嘴加料反转涂布机等逆转辊涂敷机；印花机、接触式涂布机（lip coater）、刮条涂布机、刮条逆转涂布、金属型涂料机等各种已知的涂布机，将乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物的溶液或以分散单元中的固体量为 0.05~10g / m²、优选为 0.1~5g / m² 地涂在上述基材薄膜上，然后在 50~140℃ 的温度下干燥，得到本发明的阻透性层积膜。为了改善分散单元涂布面的粘合性，还可以预先进行电晕处理等。

另外，本发明的阻透性层积膜通过在层积膜的组合物（b3）层面或另一面上层积热熔合层，由此形成适用于可热封包装用薄膜的阻透

性层积膜。

就热熔合层而言，是以常见热熔合层而为人所知的由乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯等 α -烯烃的单聚物或共聚物、高压低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯（即 LLDPE）、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯无规共聚物、聚丁烯、聚 4-甲基-1-戊烯、低结晶性或非晶性乙烯-丙烯无规共聚物、乙烯-1-丁烯无规共聚物、丙烯-1-丁烯无规共聚物等聚烯烃或两种以上的组合物；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯-（甲基）丙烯酸共聚物或其金属盐、或 EVA 和聚烯烃的组合物等得到的层。

10 其中，因为由高压低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯（所谓 LLDPE）、高密度聚乙烯等乙烯类聚合物得到的热熔合层低温热封性好、热封强度高而为优选。

阻透性层积膜的制造方法

15 下面对本发明权利要求 10 所限定的将表面上形成有改性丙烯聚合物层（a2）的 OPP 薄膜用作基材薄膜时的阻透性层积膜的制造方法进行说明。

该阻透性层积膜可由下述方法得到。一种方法是：首先，将作为基材的聚丙烯和改性丙烯聚合物（a2）共挤出成型得到片材，然后，将乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物（b3）的（水）溶液涂布在改性丙烯聚合物（a2）层一侧，最后双向延伸该层积膜；另一种方法是：将聚丙烯和改性丙烯聚合物（a1）共挤出成型，然后，在纵向延伸所得片材，再后，将乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物（b3）的（水）溶液涂布在改性丙烯聚合物层一侧，最后横向延伸该层积膜。

25 即，涂布了乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物（b3）（水）溶液的、聚丙烯和改性丙烯聚合物的共挤出片材为无延伸或纵向单向延伸片。

30 另外，在本发明权利要求 12 中，不包括在共挤出后双向延伸的片上涂布阻透层的方法，其理由如下：

即，改性丙烯聚合物通过加热到熔点（约 150℃）附近以上，与阻

透层（被粘接层）牢固粘合。另一方面，聚丙烯双向延伸的温度为 160℃左右，且热固定时的温度也为 160℃左右，所以利用延伸时的热量或之后的热固定（热处理）时的热量，可更牢固且更容易地粘合改性丙烯聚合物层和阻透层。

- 5 另外，对上述无延伸或沿纵向的单向延伸的共挤出片（薄膜）涂布阻透层可同样使用上述阻透层的涂布方法。

就溶液或分散单元的溶剂、分散媒介而言，可使用水、甲醇、乙醇、异丙醇等低级脂肪醇、丙酮等各种已知的有机溶剂，考虑到操作环境方面，优选为水或水 / 低级脂肪醇混合体系的溶剂。溶剂或分散单元的涂布量，以固体份量计，通常为 0.5~100g / m²、优选为 1~50g / m² 的范围，涂布后，通过在 50~140℃下干燥 10 秒~3 分钟左右，可形成阻透层。

此时，为提高与阻透层的浸润性，还可对涂布阻透层的改性丙烯聚合物（a1）的层侧预先进行电晕处理等表面处理。

- 15 对得到阻透性层积膜时的延伸温度和延伸率没有特别限定，只要在通常实施条件下进行即可，即，同时进行双向延伸时，涂布阻透层后进行干燥，在延伸温度为 150~190℃，延伸率纵横各为 3~10 倍的范围的条件下进行；逐次进行双向延伸时，也可在纵向延伸温度为 100~145℃，延伸率为 4.5~6 倍的范围，涂布阻透层后的横向延伸温度为 150~190℃，延伸倍率为 9~11 倍的范围的条件下进行。

发明效果

根据本发明，通过在薄膜基材的至少一面上形成包括乙烯-乙醇共聚物和（甲基）丙烯酸类共聚物的组合物的阻透层，提供不必担心因交联导致透明性降低的透明性好、且高温下的对氧等的阻透性高、抗挠曲性好的阻透层。

另外，就薄膜基材而言，在将使用表面形成有无机氧化物蒸镀层的薄膜，以蒸镀层面为媒介被覆阻透层的阻透性层积膜用作包装材料时，在后续加工的印刷或层压等时、填充内容物时，不会因摩擦或伸长导致阻透性降低，显示出优异的阻透性。且由于薄膜着色少，而能正确识别包装物的内容物，特别适用于以需要高阻透性的内容物、对

耐水性有要求的流体、加热加压杀菌真空密封（ボイル、レトルト）袋等食品包装材料为代表的医疗用途、工业用途等各种各样的包装材料。

5 另外，就薄膜基材而言，使用表面形成有改性丙烯聚合物层的 OPP 薄膜，以该改性丙烯聚合物层为媒介被覆阻透层时，得到基材薄膜上牢固粘合阻透层的阻透性层积膜。因该阻透性层积膜除 OPP 薄膜固有的特性——透明性、机械强度、刚性等优异特性之外，抑制氧或水蒸汽透过的性能优异，所以可适用作包装材料，特别是内容物为易受氧和水的影响的食品类、化妆品类、医药品等的包装材料。

10

实施例

以下，根据实施例说明本发明，但本发明并不受限于这些实施例。

<实施例 1>

15 将乙烯-乙烯醇共聚物（聚合度：500，皂化度：98.5 摩尔%，乙烯含量：8 摩尔%）溶解于热水中，得到 5%水溶液 A。另外，用氢氧化钠进行 10%的对聚丙烯酸（和光纯药工业社制，聚合度：2080，25%水溶液）的中和，用水稀释，得到 5%水溶液 B。然后，以表 1 所述各比率混合 A 和 B，制成涂布液。

20 用迈耶刮棒（Mayer bar）将该涂布液涂布在厚 12 μm 的双向延伸聚酯薄膜（商品名“EMBLET PET12”UNITIKA 制）的电晕处理面上，用热风干燥机干燥，形成厚 1.5 μm 的阻透层。然后，将该薄膜固定在厚纸上，在 200 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中进行 15 分钟的热处理，得到阻透性层积膜。

用下述方法评价所得阻透性层积膜的性能。

透氧度：

25 使用透氧度测定器（MOCON 社制 OX-TRAN2 / 20），在 20 $^{\circ}\text{C}$ 、80%RH、调整 6 小时的条件下测定。单位是 $\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 。

透明性：

30 使用分光光度计（日本分光工业社制 Ubest-35 型），测定波长 500nm 以及 400nm 的透光率（%）。数值越大，表示透明性越好。结果如表 1 所示。

表 1

液配合比率 A:B	透氧度	透光度	
		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

<比较例 1>

5 将聚乙烯醇（商品名“PVA105MC” KURARAY 社制、聚合度：500，皂化度：98.5 摩尔%）代替实施例 1 的乙烯-乙醇共聚物，溶解于热水中，得到 5%水溶液 D。水溶液 B 与实施例 1 相同，以 D:B=35:65 的比率混合，得到涂布液。然后，与实施例 1 一样得到阻透性层积膜。

10 以实施例 1 为标准评价所得阻透性层积膜的结果为：透氧率为 4.8ml / m²-day-MPa，透光率为 78%和 70%。

<比较例 2>

使用与比较例 1 一样的水溶液 D 以及 B，以 D:B=20:80 的比率混合，得到涂布液。然后使用该涂布液，与实施例 1 一样得到阻透性层积膜。

15 以实施例 1 为标准评价所得阻透性层积膜的结果为：透氧率为 4.1ml / m²-day-MPa，透光率为 81%和 77%。

20 根据表示实施例 1 结果的表 1 和比较例 1、2 的结果可知：层积乙烯-乙醇共聚物 (b1) 和 (甲基) 丙烯酸类聚合物 (b2) 的组合物 (b3) 的实施例 1 中的阻透性层积膜与比较例 1、2 相比，透氧率为同等程度，而透光率好，透明性好。

<实施例 2>

以 A:B=25:75 的比率混合实施例 1 所得的乙烯-乙醇共聚物的 5%水溶液 A 和聚丙烯酸的水溶液 B，得到涂布液。

25 用迈耶刮棒将该涂布液涂布在厚 12μm 的氧化铝蒸镀双向延伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜（商品名“TL-PET H#12”东赛璐社制）的氧

化铝蒸镀面上，用热风干燥机干燥，形成厚 $0.5\mu\text{m}$ 的阻透层。然后，将该层积膜固定在厚纸上，在 200°C 的烘箱中进行 5 分钟的热处理，得到阻透性层积膜。

5 测定所得阻透性层积膜的透氧度为 $3.0\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 。且测定所得阻透性层积膜的波长为 500nm 和 400nm 的透光率为 91%和 89%。

<实施例 3>

使用与实施例 2 一样的涂布液，除阻透层的厚度为 $0.25\mu\text{m}$ 以外，与实施例 2 一样地得到阻透性层积膜。得到的阻透性层积膜的透氧度为 $2.9\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ，波长 500nm 和 400nm 的透光率为 92%和 89%。

10 <实施例 4>

在实施例 2 中，用氢氧化钠对（甲基）丙烯酸类聚合物水溶液的聚丙烯酸（商品名“JURYMER AC10L”日本纯药社制，聚合度：350，浓度：40%水溶液）进行 15%的中和，使用由水稀释的 5%水溶液 B，以 A:B=20:80 的比率混合，得到涂布液，除此之外，其它与实施例 2 一样，得到具有 $0.5\mu\text{m}$ 厚度的阻透层的阻透性层积膜。

15 所得阻透性层积膜的透氧度为 $3.0\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ，波长 500nm 和 400nm 的透光率为 91%和 89%。

<实施例 5>

20 使用与实施例 4 一样的涂布液，用迈耶刮棒将该涂布液涂布在实施例 2 中所用的厚度 $12\mu\text{m}$ 的氧化铝蒸镀双向延伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的氧化铝蒸镀面上，与实施例 4 一样形成厚度 $0.25\mu\text{m}$ 的阻透层。进行热处理，得到阻透性层积膜。

所得阻透性层积膜的透氧度为 $3.6\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ，波长 500nm 和 400nm 的透光率为 90%和 88%。

25 <实施例 6>

除在实施例 4 中将聚合度：300、皂化度：98.5 摩尔%、乙烯含量：8 摩尔%的乙烯-乙烯醇共聚物溶解于热水中形成 5%水溶液以外，其它与实施例 4 一样，得到具有 $0.5\mu\text{m}$ 的阻透层的阻透性层积膜。

30 所得阻透性层积膜的透氧度为 $2.0\text{ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ，波长 500nm 和 400nm 的透光率为 91%和 89%。

<比较例 3>

将聚乙烯醇（商品名“PVA105MC” KURARAY 社制，聚合度：500，皂化度：98.5 摩尔%）代替实施例 2 的乙烯-乙烯醇共聚物溶解于热水中，得到 5%水溶液。

5 用迈耶刮棒只将该涂布液涂布在厚度 12 μm 的氧化铝蒸镀双向延伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜（商品名“TL-PET H#12” 東赛璐社制）的氧化铝蒸镀面上，用热风干燥机干燥，形成厚度 3 μm 的阻透层，得到阻透性层积膜。

所得阻透性层积膜的透氧度为 10.9ml / m²·day·MPa，波长 500nm 和 400nm 的透光率为 92%和 90%。

10 由上述实施例 2~6 和比较例 2 的评价结果可知：将本发明的包括乙烯-乙烯醇共聚物（b1）和（甲基）丙烯酸类聚合物（b2）的组合物（b3）的阻透层（B）被覆在无机氧化物蒸镀层上的阻透性层积膜的透氧性低，且热处理后的透光度（透明性）好。

<实施例 7>

15 使用双向延伸薄膜成型机得到下述 OPP 层积膜。

将熔点：162 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR（230 $^{\circ}\text{C}$ ）：2g / 10 分的聚丙烯作为基材层，在其一面上得到用熔点：165 $^{\circ}\text{C}$ 、MFR（230 $^{\circ}\text{C}$ ）：3g / 10 分的马来酸酐接枝改性的改性丙烯聚合物共挤出的层积膜。

20 将得到的层积膜在纵向延伸 5 倍后，对改性丙烯聚合物进行电晕处理，在改性丙烯聚合物（a2）的层侧涂布以表 2 所示比率混合的乙烯-乙烯醇共聚物（聚合度 300，乙烯含量 8 摩尔%，皂化度 98.5 摩尔%，浓度 10%）和聚丙烯酸（商品名“JURYMER AC10L” 日本纯药社制，聚合度 350，浓度 40%水溶液稀释到 10%）水溶液，然后，在 140 $^{\circ}\text{C}$ 、30 秒的条件下干燥。

25 另外，聚丙烯酸分别使用中和度为 0 度、5 度、10 度和 20 度的混合比率的物质。

30 然后，在 160 $^{\circ}\text{C}$ 的热风循环扩幅机内，横向延伸到 10 倍后，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下，热风固定 5 秒钟，得到双向延伸的聚丙烯复合薄膜。所得复合薄膜的各层厚度为：聚丙烯基材薄膜层为 20 μm ，改性丙烯聚合物层为 1 μm ，阻透层为 0.25 μm 。

用下述方法评价所得阻透性层积膜的外观、与基材的密合性以及

透氧度，结果如表 2 所示。

外观——通过视觉评价所得 OPP 复合薄膜的外观。

○：良好

△：有白色斑点生成

5 ×：未形成连续膜（阻透层）

基材密封性——玻璃纸带剥离

将 NICHIBAN 社制的长 6cm 玻璃纸带（宽 24mm）粘贴在 OPP 复合薄膜的阻透层上，用手指强力按压后，以 180 度的角度加力剥离粘贴的玻璃纸带，观察阻透层的状态。

10 ○：无剥离

△：观察到有不到 10%的剥离

×：观察到 10%以上的剥离

透氧度：

15 使用透氧度测定器（MOCON 社制 OX-TRAN2 / 20），在 20℃、0%RH、调整 1 小时的条件下测定。单位是 ml / m²·day·MPa。

另外，表中“—”所示意为因 OPP 复合薄膜的外观不佳而未测定基材密合性和透氧度。

表 2

b1:b2 的混合比	外观				基材密合性				透氧度			
	○	○	×	×	×	×	—	—	90	30	—	—
0:10	○	○	×	×	×	×	—	—	90	30	—	—
2:8	○	○	○	×	×	○	○	—	70	20	15	—
4:6	○	○	○	×	△	○	○	—	34	11	15	—
6:4	△	○	○	×	△	○	○	—	12	13	18	—
10:0	×	×	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—
b2 的中和度→	0	5	10	20	0	5	10	20	0	5	10	20

*b1：乙烯-乙醇共聚物

20 *b2：（甲基）丙烯酸类共聚物

<比较例 4>

除不使用实施例 7 中的改性丙烯聚合物，将乙烯-乙醇共聚物和

聚丙烯酸的混合物水溶液涂布在聚丙烯薄膜上以外，其它与实施例 1 一样。

而就阻透层而言，使用以 10%的中和度的聚丙烯酸 7:乙烯-乙醇共聚物 3 的比率混合的水溶液。

- 5 所得复合薄膜可观察到其外观良好，而基材剥离性为 100%剥离，不能用作包装材料。