

公告本

384258

961-3003A

A4  
C4

384258

申請日期	83.4.11
案號	83104291
類別	B32B <sup>9/00</sup> , 7/02, <sup>7/26</sup> , <sup>7/40</sup>

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

一、發明 名稱	中文	防滲性複合薄膜及其製法
	英文	BARRIER COMPOSITE FILM AND PREPARATION THEREOF
二、發明 人	姓名	1. 村井孝明 2. 三宅龍太 (三宅竜太)
	國籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 廣島縣大竹市玖波 8-3-2 2. 兵庫縣尼崎市次屋 4-7-1
三、申請人	姓名 (名稱)	戴西爾化學工業股份有限公司 (ダイセル化學工業株式會社)
	國籍	日本
	住、居所 (事務所)	大阪府堺市鐵砲町1番地
	代表人 姓名	兒島章郎

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權  
1995年 4月 11日 特願平 7-111297號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 技術範圍

本發明係關於對水蒸氣、氧氣或香氣成份具有優良防滲性，適用做乾燥食品保存膜，食品殺菌處理或電子微波爐加熱用膜，醫藥品、精密電工零件等包裝膜，飛船、氣球等製作用膜之防滲性複合薄膜，及其製法。

### 背景技術

基材薄膜以極薄無機氧化物被覆時，可大為改變基材薄膜的防滲性，由耐熱性、機械特性等其他特性關係，可擴大基材的選擇幅度。具有無機氧化物薄膜層之複合薄膜，大約可劃分如下。

(i) 具有在基材薄膜直接形成無機氧化物薄膜層之複合薄膜。

例如特開昭60-27532號公報揭示一種複合薄膜，在聚烯烴系薄膜形成氧化鎂的透明薄膜層，於此薄膜層利用乾積層或擠壓積層，而形成聚合物層。特開平1-202435或1-202436號公報揭示電子微波爐用包裝材料或殺菌食品用包裝材料，是在基材薄膜表面形成矽氧化蒸著層，和熱封層或保護層，該熱封層係由聚丙烯等熱封性樹脂積層薄膜所形成，保護層係由積層的薄膜或熱固性樹脂塗層所形成。特開平1-29723號公報揭示雙軸延伸耐綸積層薄膜於無機氧化物薄膜，特開平3-86539號公報揭示偏二氯乙烯系薄膜等對無機氧化物薄膜之積層或塗層。

可是，此等複合薄膜(i)的防滲性等特性容易變動，難以呈現安定的高度防滲性。因此，通常用在100℃以

## 五、發明說明(2)

上水蒸汽鍋中，以溫度殺菌或滅菌處理的殺菌處理用薄膜時，殺菌處理後的層間密著性或防滲性等特性大幅下降。而且無機氧化物層直接形成於基材薄膜上時，複合薄膜容易捲曲，有損加工步驟的操作性。

(ii)具有在基材薄膜的前處理面所形成無機氧化物薄膜層之複合薄膜。

例如，特開昭53-12953號公報揭示在基材薄膜的前處理面形成氧化矽透明薄膜之複合薄膜，特開昭63-237940號揭示在噴鍍氧化銻或氧化錫等的薄膜，形成乙烯-丙烯共聚物等熱封層之複合薄膜。

可是，前述複合薄膜(ii)用做殺菌處理用薄膜時，基材薄膜與無機氧化物薄膜層的密著性大降，防滲性亦顯著降低。

(iii)具有基材薄膜所形成樹脂層或底塗層，以及此底塗層上所形成無機氧化物薄膜層之複合薄膜。

例如，特開平4-173137號公報揭示一種氣球用積層體，在薄膜所形成底塗層上，形成無機氧化物的薄膜層，在此薄膜層上塗佈氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚醯胺、聚酯、丙烯酸樹脂，並塗佈熱融塗料，而對氮、氫氣具有高度防滲性。

特開平3-86539號公報揭示在基材薄膜表面，塗佈由聚異氰酸酯化合物與飽和聚酯多元醇構成的反應性之二液硬化型樹脂組成物，在塗佈面形成氧化矽薄膜層，而得適於殺菌的包裝用薄膜。

## 五、發明說明(3)

再者，特公平 8-18395 號公報揭示一種蒸著薄膜，是在基材薄膜形成二液硬化型聚胺基甲酸乙酯和 5 ~ 30 重 % 份的氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物混合物層，於此混合物層形成氧化鎂等金屬氧化物蒸著層。此文獻揭示，為防止水份的滲透，採用多元醇成份與聚異氰酸酯化合物所構成反應性二液硬化型聚胺基甲酸乙酯，為提高蒸著層的密著性，採用氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

此複合薄膜(iii)可改善基材薄膜與無機氧化物薄膜層之密著力。可是，即使在常態(殺菌處理前的薄膜)具有高度密著性或防滲性之複合薄膜，用做殺菌處理用薄膜時，不但基材薄膜與無機氧化物薄膜層之密著性，連防滲亦大降。尤其是在常態和殺菌處理後二者，基材薄膜與無機氧化物薄膜層之密著性，以及防滲性，無法分別兼顧高水準。再者，由於反應性二液硬化型樹脂組成物的塗佈面具有黏著性，容易黏連，致使薄膜很難捲取和重捲，引起生產性下降。可是，由於多元醇成份和聚異氰酸酯化合物具有反應性，一旦調製後的二液硬化型聚胺基甲酸乙酯無法重複使用，只好廢棄。因此，底漆用樹脂組成物無法有效利用。

因此，本發明之目的，在於提供基材薄膜與無機薄膜層的密著性和防滲性大為改善的防滲性複合薄膜，及其製法。

本發明次一目的，在於提供不但在常態，連暴露在殺菌處理、電子微波爐加熱等嚴格條件下，亦可維持基材

## 五、發明說明(4)

薄膜與無機薄膜層之高度密著性，並可抑制防滲性降低之防滲性複合薄膜，及其製法。

本發明另一目的，在於提供利用高度密著性和高度防滲性，適用於長期保存內容物之防滲性複合薄膜，及其製法。

本發明又一目的，在於提供可有效利用中介塗層，並提高生產性之複合薄膜，及其製法。

本發明再一目的，在於提供具有高度透明性和內容物透視性，可用做食品、醫藥品、精密電子零件等包裝薄膜之防滲性複合薄膜，及其製法。

### 發明之揭示

本發明人等為達成上述目的，經潛心研究結果，發現在基材薄膜層表面所形成非硬化性特定中介塗層上，形成無機質層時，即使在殺菌處理後，不但無機質層對基材薄膜層的密著性，連防滲性亦大為改善，而完成本發明。

即本發明防滲性複合薄膜，是介以中介塗層，在基材薄膜層至少一面形成無機質薄膜層，其中該中介塗層係由(A)含氯樹脂，(B)聚異氰酸酯化合物，(C)玻璃轉移溫度為 $-10$ 至 $20^{\circ}\text{C}$ ，而對該聚異氰酸酯化合物為實質上非反應性飽和聚酯樹脂所構成。在此複合薄膜中，含氯樹脂包含氯乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物等，而聚異氰酸酯化合物包含分子中至少具有二個異氰酸酯基而分子量 $150\sim 1000$ 之化合物。前述飽和聚酯樹脂，可為羥基

## 五、發明說明(5)

值 0- ~ 15mg KOH/g 或酸值 0 ~ 10mg KOH/g 左右的非結晶性飽和聚酯等，中介塗層之成份比例，例如相對於 (A) 含氯樹脂 100 重量份，(B) 聚異氰酸酯化合物 10 ~ 500 重量份，(C) 飽和聚酯樹脂 1 ~ 50 重量份左右。

又，前述基材薄膜層可含聚丙烯，聚對苯二甲酸烷二酯，聚醯胺等，無機質薄膜層可由例如周期表 2A 族元素、過渡元素、2B 族元素、3B 族元素、4B 族元素、6B 族元素等金屬氧化物構成。

本發明防滲性複合薄膜，包含例如 (i) 在基材薄膜層至少一面，藉中介塗層，形成無機氧化物薄膜層之防滲性複合薄膜，該中介塗層彈性係數為  $0.1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^3$  N/mm<sup>2</sup>，和 (ii) 在基材薄膜至少一面，藉中介塗層，形成無機氧化物薄膜層之防滲性複合薄膜，該中介塗層對應溫度 120℃ 殺菌處理 30 分鐘後的基材薄膜層之剝離強度，在 100g/15mm 以上。此等複合薄膜即使暴露於殺菌處理等嚴格條件，亦顯示高度防滲氣性。

依本發明方法可製造一種防滲性複合薄膜，其係於基材薄膜至少一面，形成由 (A) 含氯樹脂，(B) 聚異氰酸酯化合物，和 (C) 玻璃轉移溫度為 -10℃ 至 20℃、而對前述聚異氰酸酯化合物實質上非反應性飽和聚酯樹脂，所構成中介塗層後，在此中介塗層上形成無機質薄膜層，而製成防滲性複合薄膜。

### 實施發明之最佳形態

#### 基材薄膜層

## 五、發明說明(6)

構成基材薄膜層的聚合物，有種種成膜性聚合物，例如聚乙烯、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、離子交聯性聚合物、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚-4-甲基戊烯-1等聚烯烴；聚對苯二甲酸烷二酯(聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等)、聚萘二甲酸2,6-乙二酯等聚酯；尼龍6、尼龍11、尼龍12、尼龍66、尼龍610、尼龍6/66、尼龍66/610、尼龍MXD等聚醯胺；聚氯乙烯；聚偏氯乙烯、偏二氯乙烯-氯乙烯共聚物、偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、偏二氯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物等偏二氯乙烯系樹脂；聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物等苯乙烯系樹脂；聚乙醇醇；聚醯胺醯亞胺；聚醯亞胺；聚醚醯亞胺；聚碳酸酯；聚砜；聚醚砜；聚醚醚酮；聚芳酯；聚苯硫醚；聚苯醚；聚對二甲苯；聚丙烯腈；聚四氟乙烯、聚三氟氯乙烯、氟化乙烯-丙烯共聚物等氟化樹脂；賽璐玢等纖維系聚合物；鹽酸橡膠；含有前述各種聚合物構成成份之共聚物。此等聚合物可以一種或二種以上混合使用。

又，基材薄膜層可含有各種添加物，例如抗氧化劑、紫外線吸收劑、熱安定劑等安定劑；陽離子系、陰離子系、非離子系、兩性帶電防止劑等帶電防止劑；晶核成長劑；苯乙烯系樹脂、萜烯系樹脂、石油樹脂、二環戊二烯樹脂、香豆酮-茛樹脂等香豆酮樹脂、酚樹脂、松香及其衍生物或其加氫樹脂等烴系聚合物；可塑劑；充填劑；高級脂肪酸醯胺、高級脂肪酸及其鹽、高級脂肪

## 五、發明說明(7)

酸酯、礦物系、植物系等天然蠟、聚乙烯等合成蠟等蠟；氧化矽系細粉、氧化鋁系細粉等無機潤滑劑、聚乙烯系細粉、丙烯酸系細粉等有機滑劑等細粉狀潤滑劑；著色劑等。

基材薄膜層的透光率可適當選擇，為了包裝內容物的透視性和美觀，白色光線的總透光率通常宜40%以上，以60%以上為佳，而以80%以上更好。

基材薄膜層由烯烴系聚合物(尤指聚丙烯系聚合物等)、聚酯(尤指聚對苯二甲酸乙二酯等聚對苯二甲酸烷二酯)、聚醯亞胺、苯乙烯系聚合物、乙烯-乙醇醇共聚物、聚碳酸酯、聚丙烯腈等構成為佳。烯烴系聚合物、聚酯、聚醯胺、有優良的透明性，機械強度和包裝適用性。

殺菌處理，電磁波加熱用食品之包裝材料，可含透明性、機械性強度和包裝適用性優良而耐熱性高之聚合物，例如聚丙烯、聚酯、聚醯胺、乙烯-乙醇醇共聚物、聚碳酸酯、聚丙烯腈等為佳，而構成基材薄膜層的特佳聚合物，包含聚丙烯、聚酯、聚醯胺等。

基材薄膜層可為單層膜，亦可一種或二種以上聚合物積層而成之積層薄膜。基材薄膜層的厚度無特別限制，可考慮包裝適用性、機械強度、可撓性等適當選擇。基材薄膜層厚度，通常為3~200 $\mu\text{m}$ ，以5~100 $\mu\text{m}$ 為佳，而以10~50 $\mu\text{m}$ 左右(例如10~30 $\mu\text{m}$ )更好。煮沸用或殺菌用者大多使用厚度在100 $\mu\text{m}$ 以下之基材薄膜。

基材薄膜層可藉慣用的薄膜成型法，例如吹脹法、T

## 五、發明說明(8)

模型法等熔化成型法，或使用溶液之鑄造法等成型法。而基材薄膜層可以不延伸，亦可以單軸或雙軸延伸處理。延伸法則適用例如滾筒延伸、壓延延伸、皮帶延伸、拉幅延伸、管狀延伸、或加以組合延伸之常用延伸法。延伸倍數可視所需薄膜特性而適當設定，例如在至少一方向為1.5~20倍，以2~15倍左右為佳。

基材薄膜層至少一面，可進行表面處理。表面處理有例如電暈放電處理、電漿處理、輝光放電處理、逆噴鍍處理、火焰處理、鉻酸處理、溶劑處理、粗面化處理等。又，基材薄膜層當中，實施表面處理的面形成中介塗層時，可提高密著性。

### 中介塗層(底塗層)

本發明主要特色，是藉特定中介塗層，在基材薄膜層至少一面，形成實機質層(尤指具有透明性之無機質層)，以改善基材薄膜層與無機質層之密著性和防滲性。前述中介塗層係由(A)含氯樹脂，(B)聚異氰酸酯化合物，(C)具有特定玻璃轉移溫度，而對前述聚異氰酸酯化合物實質上非反應性之飽和聚酯樹脂所構成。(C)飽和聚酯樹脂若使用與(B)聚異氰酸酯化合物具有反應性之聚酯多元醇，會引起交聯反應，在殺菌處理後，其密著性和防滲氣性會大降。因此，在本發明中(C)使用軟質且實質上非反應性的飽和聚酯樹脂。而(B)聚異氰酸酯化合物與(C)軟質的非反應性飽和聚酯樹脂，即使加以組合，中介塗層的黏連性可利用(A)含氯樹脂加以改善

## 五、發明說明(9)

。又，「實質上非反應性」意指不會生成交聯的硬化物。

### (A) 含氯樹脂

含氯樹脂包含有氯單體之均聚物或共聚物(含氯單體與共聚物單體之共聚物)，含氯單體接枝共聚物而得接枝共聚物、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等氯化聚烯烴等。

含氯單體包含例如氯乙烯、偏二氯乙烯等，可以單獨或二種以上組合使用。較佳含氯單體為氯乙烯。共聚性單體有例如烯烴(乙烯、丙烯等)，乙烯酯(乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等)，乙烯基氯(丙烯腈等)、(甲基)丙烯酸酯(丙烯酸C<sub>1-12</sub>烷基酯等)。此等共聚性單體可單獨或二種以上組合使用。又，共聚性單體可用少量聚合物羧酸或其衍生物(丙烯酸、異丁烯酸、衣康酸、無水馬來酸、馬來酸、馬來酸單烷基酯、馬來酸二烷基酯，其相對應之富馬酸及其衍生物等)。

接枝共聚物包含例如氯乙烯(VC)在乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)接枝共聚而得接枝聚合物，氯乙烯於聚胺基甲酸乙酯接枝共聚而得接枝共聚物。

較佳含氯樹脂包含聚氯乙烯、氯乙烯系共聚物〔例如至少氯乙烯和共聚性單體(尤指乙酸乙烯酯等)為單體成份之氯乙烯系共聚物(尤指氯乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物等)〕，較佳含氯樹脂包含在氯乙烯和共聚性單體的二成份之外，再含有聚合性羧酸或其衍生物(例如馬來酞等)第三成份，使單體成份為三成份以上之共聚物。

氯乙烯與共聚性單體(例如乙酸乙烯酯)之比例，可

## 五、發明說明(10)

視共聚性單體之種類，大多選擇例如氯乙烯／共聚性單體=95/5~50/50(重量比)，而以95/5~65/35(重量比)左右的範圍為佳。

(A) 含氯樹脂對聚異氰酸酯化合物為實質上非反應性。即(A)含氯樹脂(B)聚異氰酸酯化合物為非反應性，則即使具有反應性的活性氫原子，該活性氫原子的濃度亦為低濃度。含氯樹脂之酸值為例如0~30mg KOH/g、以0~20mg KOH/g左右為佳。含氯樹脂的酸值為聚合性羧酸或其衍生物之成因。

該含氯樹脂的玻璃轉移溫度，為例如25~80℃(例如25~60℃)，以30~60℃為佳，而大多為30~50℃左右。

含氯樹脂分子量和聚合度，可在無損密著性的範圍加以選擇，例如數平均分子量 $0.5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^3$ ，以 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 為佳，而以 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 左右更佳，平均聚合度100~1000，以150~800為佳，而以200~700左右更佳(例如300~700)。

(B) 聚異氰酸酯化合物

聚異氰酸酯化合物使用分子量中有至少二個異氰酸酯基之化合物。聚異氰酸酯化合物有例如2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、苯二異氰酸酯、二甲苯二異氰酸酯、四甲基二甲苯二異氰酸酯、二苯甲烷二異氰酸酯、聯甲苯胺二異氰酸酯[雙(4-異氰酸酯-3-甲基)甲烷]、三苯甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯、1,4-四甲撐二異氰酸酯、1,6-六甲撐

## 五、發明說明(11)

二異氰酸酯、三甲基六甲撐二異氰酸酯、1,10-十甲撐二異氰酸酯、賴氨酸二異氰酸酯、1,3,6-六甲撐三異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯，異佛爾酮二異氰酸酯、加氫苯二甲基二異氰酸酯、加氫二苯甲烷二異氰酸酯等脂環族二異氰酸酯、聚異氰酸酯改質體等。聚異氰酸酯之改質體包含如聚異氰酸酯附加於多元醇之加成體、二聚體，具有異三聚氰酸環之三聚體、脲基甲酸酯改質體、脲改質聚異氰酸酯、二縮脲改質聚異氰酸酯等。前述加成體之多元醇，包含具有三羥基以上的低分子量多元醇，例如丙三醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷等三醇醇，季成四醇等四元醇等。此等聚異氰酸酯，可以一種或二種以上使用。

較佳聚異氰酸酯化合物包含分子中具有三個以上異氰酸酯基之低分子量化合物，例如於三羥甲基丙烷1莫耳附加聚異氰酸酯化合物（二異氰酸酯等）3莫耳之加成體等。聚異氰酸酯化合物分子量可從例如150~1000選擇，以300~1000左右的範圍為佳。

(C) 飽和聚酯樹脂

飽和聚酯樹脂可用多元羧酸或其酐，或低級醇酯，以及多元醇縮合反應所得各種聚酯。縮合反應亦可用氧代羧酸。

多元羧酸成份有例如酞酸、異酞酸、對酞酸、苯偏三酸、苯均四酸等芳香族羧酸，及其酐；丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等脂肪族羧酸，及其酐等。

## 五、發明說明(12)

多元酸成份大多使用酞酸、異酞酸、對酞酸等芳香族二羧酸或其酐，己二酸、壬二酸、癸二酸等飽和脂肪族二羧酸。氧代羧酸包含例如 $\beta$ -氧代丙酸、 $\beta$ -氧代丁酸等。

多元醇成份有例如乙二醇、丙二醇、丙撐二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等脂肪族二元醇；二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、聚丁撐醚二醇等聚氧代烷二醇；丙三醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、季戊四醇等脂肪族多元醇；環己二醇、加氫聯酚A等脂環族多元醇；2,2-雙(4-二羥乙基苯基)丙烷、2,2-雙(4-二羥丙基苯基)丙烷等聯酚A與環氧烷的加成物等芳香族多元醇。

為封鎖殘餘羥基或羧基，可用一元醇、單羧酸等為末端封鎖劑。

較佳聚酯樹脂通常為聚對苯二甲酸烷二酯以外之聚酯，大多為(C1)可溶於有機溶劑之非結晶性聚酯(例如非結晶性線狀聚酯)。此等聚酯樹脂包含來自對酞酸、酞酸、異酞酸等芳香族多元羧酸之具有芳香族之聚酯(例如非油質芳香族聚酯等)，(C2)以聚烷撐醚二醇單元(聚丁撐醚二醇單元等)為軟段，聚對苯二甲酸烷二酯(聚對苯二甲酸乙二酯或聚對苯二甲酸丁二酯等)為硬段之熱塑性彈料。前述飽和聚酯樹脂(C1)包含將聚對苯二甲酸烷二酯的烷二醇和/或對酞酸之一部份，以其他二醇(例如二乙二醇、三乙二醇等軟質二醇成份等)和

## 五、發明說明(13)

／或二元羧酸（酞酸、異酞酸、己二酸私）置換之改質聚酯（改質聚對苯二甲酸烷二酯），以異酞酸和二醇（乙二醇等）為主成份之異酞酸系聚酯。

飽和聚酯樹脂可明確分為聚異氰酸酯化合物，與組合構成二液硬化性黏合劑之多元醇（聚酯多元醇、聚醚多元醇、丙烯多元醇等）。即構成二液硬化性黏合劑之多元醇，欲與聚異氰酸酯化合物進行交聯反應，通常具有40mg KOH/g以上的OH值，惟飽和聚酯樹脂與前述含氯樹脂同樣，對聚異氰酸酯化合物為實質上非反應性，飽和聚酯樹脂的OH值為例如0～15mg KOH/g，以0～10mg KOH/g左右為佳，而大多為0～5mg KOH/g左右。另外，飽和聚酯樹脂的酸值為例如0～10mg KOH/g，以0～7mg KOH/g左右為佳，大多在0～5mg KOH/g左右。

在本發明中，不管是否暴露在殺菌處理等嚴格條件，為維持基材薄膜層與無機質層之密著性，以及防滲性於高水準，在前述含氯樹脂與聚異氰酸酯化合物及飽和聚酯樹脂之組合中，使用軟質的非反應性飽和聚酯樹脂。飽和聚酯樹脂之玻璃轉移溫度為例如-10℃至20℃，以-5℃至15℃為佳（例如0～15℃），大多為0～20℃左右。

飽和聚酯樹脂的分子量可在無損密著性或防滲性之範圍內選擇，例如數平均分子量 $0.5 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ ，以 $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 為佳，而以 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ 左右更佳。

## 五、發明說明 ( 14 )

### 中介塗層成份之比例

中介塗層成份之比例，可在無損密著性和防滲性的範圍內選擇，例如相對於(A)含氯樹脂100重量份，(B)聚異氰酸酯化合物10~500重量份(以25~400重量份為佳，以30~300重量份更佳)，(C)飽和聚酯樹脂1~50重量份左右(以2~50重量份為佳，而以5~30重量份更佳)。即使形成各成份的比例為，相對於(A)含氯樹脂100重量份，(B)聚異氰酸酯化合物30~200重量份(例如30~150重量份)，(C)飽和聚酯樹脂3~20重量份(例如5~20重量份)左右的中介塗層，仍可確保高度密著性和防滲性。

(C)飽和聚酯樹脂的比例，通常較(B)聚異氰酸酯化合物用量為少，例如相對於(B)聚異氰酸酯化合物100重量份，有5~50重量份，以7~40重量份為佳，而以10~30重量份左右更佳。

中介塗層可含各種添加劑，例如抗氧化劑、紫外線吸收劑、熱安定劑等安定劑；可塑劑；充填劑；著色劑等。

中介塗層(底塗層)厚度，宜選擇提高對無機質層的密著性，而無損防滲性的範圍，例如 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ (如 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ )，以 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ (例如 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ )左右的範圍為佳，使在 $0.2\sim 0.7\mu\text{m}$ 左右，防滲氣性不會降低，而對無機質層顯示高度密著性。

### 無機質層

## 五、發明說明(15)

構成無機質層的無機物，以能形成透明性薄膜的無機物為佳，此等無機物有例如鈹、鎂、鈣、鋇、鉍等周期表2A族元素；鈦、鈳、釩、鈷、鉭等周期表過渡元素；鋅等周期表2B族元素；鋁、鎵、銦、鉍等周期表3B族元素；矽、錳、錫等周期表4B族元素；硒、碲等周期表6B族元素等單體，含此元素之無機化合物，例如氧化物、鹵化物、碳化物、氮化物等。可用其中一種或二種以上。

較佳無機物有例如鎂、鈣、鉍等周期表2A族元素；鈦、鈳、鉭、釩等周期表過渡元素；鋅等周期表2B族元素；鋁、銦、鉍等周期表3B族元素；矽、錫等周期表4B族元素；硒等周期表6B族元素單體，及其氧化物。尤其是由周期表3B族元素或4B族元素的金屬單體或其氧化物，形成無機質層為佳。

在前述無機物中，以含前述元素的氧化物（例如氧化錫、氧化鋁、氧化銦，或其複合氧化物，或氧化矽等），其透明性或防滲性為優，尤其是氧化矽，除上述特性外，可形成緻密的薄膜，即使在高溫，也能長期維持高度防滲性。而氧化矽不但一氧化矽或二氧化矽，還包含組成式 $SiO_x$ （式中 $0 < x \leq 2$ ，以 $0.8 \leq x \leq 1.5$ 為佳）所示氧化矽。

在電磁波加熱用包裝材料中，可用導電係數低的無機化合物，例如氧化物、鹵化物、碳化物、氮化物等非導電性無機物，較佳非導電性無機物包含氧化物，例如氧化矽。

## 五、發明說明(16)

無機質層厚度可選擇 $100\sim 5000\text{\AA}$  ( $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ )，以 $200\sim 3000\text{\AA}$  ( $0.02\sim 0.3\mu\text{m}$ )為佳，而以 $300\sim 1500\text{\AA}$  ( $0.03\sim 0.15\mu\text{m}$ )左右的範圍更佳。厚度在 $100\text{\AA}$ 以下時，難以形成均質的薄膜，得不到充分防滲性或機械強度，即使超過 $5000\text{\AA}$ ，無法再提高防滲性，而有損透明性或外觀，在經濟上不利。

本發明防滲性複合薄膜，其特色在於中介塗層為軟質，即本發明防滲性複合薄膜，除前述複合薄膜外，還包含在基材薄膜層至少一面，藉軟質中介塗層（彈性係數 $0.1\times 10^1\sim 1\times 10^3\text{ N/mm}^2$ 的中介塗層），形成無機氧化物薄膜層之防滲性複合薄膜。較佳中介塗層之彈性係數為 $0.5\times 10^1\sim 7\times 10^2\text{ N/mm}^2$ ，尤指 $1\times 10^1\sim 5\times 10^2\text{ N/mm}^2$ 左右。

再者，本發明防滲性複合薄膜，即使暴露於殺菌處理等嚴格條件，也有顯示高度密著性和高水準防滲氣性的特色。本發明複合薄膜包含在複合薄膜的至少一面，藉中介塗層，形成無機氧化物薄膜層之防滲性複合薄膜，在溫度 $120^\circ\text{C}$ 經殺菌處理30分鐘後，中介塗層相對基材薄膜層的剝離強度在 $100\text{g}/15\text{mm}$ 以上（例如 $100\sim 500\text{g}/15\text{mm}$ ）之防滲性複合薄膜。中介塗層對基材薄膜層的剝離強度，以 $150\sim 500\text{g}/15\text{mm}$ 為佳，而以 $200\sim 400\text{g}/15\text{mm}$ 左右更佳。

此複合薄膜的防滲氣性高，例如基材薄膜層厚度為 $10\sim 30\mu\text{m}$ ，中介塗層和構成無機質層的被覆層厚度為 $0.1$

## 五、發明說明(17)

~ 0.5  $\mu\text{m}$ 時，在溫度120 $^{\circ}\text{C}$ 經殺菌處理30分鐘後的氧氣滲透率，例如在5cc/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下（例如0.01~3cc/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ ），以3cc/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下為佳（例如0.01~2cc/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ ），而以2cc/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下（例如0.01~1cc/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ ）程度更佳，水蒸汽滲透率例如10g/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下（0.01~10g/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ ），以0.1~5g/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 為佳，而以0.1~3g/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 程度更佳。

聚合物層

在本發明中，可在複合薄膜的無機質薄膜層上形成至少一聚合物層。此聚合物層可視複合薄膜在保護無機質層、提高防滲性，賦予印刷性（著色性）或黏合性等用途，妥加選擇，即使透明亦可。較佳聚合物層包含例如防滲性薄膜層、熱封層等。

而「防滲性樹脂層」包含厚度2 $\mu\text{m}$ 時，溫度25 $^{\circ}\text{C}$ 的氧氣滲透率20cc/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下，溫度40 $^{\circ}\text{C}$ ，90%相對濕度的水蒸汽滲透率20g/ $\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下之防滲性樹脂層。「熱封層」不限利用熱封加以熱接合，而指可利用脈衝高頻接合、超音波接合等方法加以熱接之層。

防滲性樹脂有例如偏二氯乙烯系共聚物、乙烯-乙醇共聚物、聚醯胺系聚合物、聚乙醇系聚合物、聚丙烯腈系聚合物、胺基甲酸乙酯系聚合物等。而利用防滲性樹脂的組成，也有不具前述防滲特性的樹脂。其例為具有較長段（聚烷撐氧基段等）的熱塑性聚胺基甲酸乙酯等，此等防滲性樹脂可一種或二種以上混合使用。

## 五、發明說明(18)

較佳防滲性樹脂包含例如偏二氯乙烯系共聚物，和乙烯-乙醇共聚物。偏氯乙烯系共聚物，有偏二氯乙烯與其他聚合性單體之共聚物，此等共聚性單體有例如氯乙烯、乙酸乙烯酯、丁烯酸、丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸特丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯等各種丙烯酸酯（例如C<sub>1</sub>-8烷基丙烯酸酯），丙烯腈、異丁烯腈、異丁烯酸，以及與上述丙烯酸酯相對應的異丁烯酸酯。在此等偏二氯乙烯系共聚物當中，以偏二氯乙烯-丙烯腈共聚物、偏二氯乙烯-異丁烯酸共聚物、偏二氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、偏二氯乙烯-異丁烯酸酯共聚物、偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等為佳。偏二氯乙烯系共聚物中的偏二氯乙烯含量通常為85~99重量%，以90~97重量%程度為佳。

乙烯-乙醇共聚物以溶劑可溶性或分散性乙烯-乙醇共聚物為佳。在此等乙烯-乙醇共聚物中，乙烯含量通常為5~50莫耳%，以10~45莫耳%為佳，而以25~35莫耳%程度更好，分子量（重量平均分子量）例如 $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ ，以 $2 \times 10^4 \sim 7 \times 10^4$ 為佳，而以 $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 程度更好。鹼化度在99.5%以上。此等溶劑可溶性乙烯-乙醇共聚物，於水或水與醇之混合溶劑可溶化或分散，而利用塗佈形成薄膜。

防滲性樹脂層可視所需防滲性（對氧、水蒸汽、二氧化碳、有機溶劑氣體、萜二烯等香氣成份之防滲性），

## 五、發明說明(19)

含有前述防滲性樹脂(以偏二氯乙烯系共聚物和乙烯-乙醇共聚物)之至少一種樹脂,亦可含有多種樹脂。而防滲性樹脂層可由含有防滲性樹脂的複數構成。例如防滲性樹脂層,亦可由含有偏二氯乙烯系共聚物層,與含乙烯-乙醇共聚物層之複數層所構成。防滲性樹脂層中的防滲性樹脂含量佔50重量%以上,以75~100重量%為佳,而以90~100重量%程度更佳。

又,防滲性樹脂層可含有其他聚合物,例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物等烯烴系聚合物;丙烯酸系聚合物;苯乙烯系聚合物;聚酯;聚縮醛;聚乙酸乙酯;聚氯乙烯;氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物;聚醯胺;胺基甲酸乙酯系聚合物;丙烯腈系聚合物;聚碳酸酯;氯化聚烯烴;纖維素系聚合物等。

防滲性樹脂層可視需要含有前述舉例之添加劑。

防滲性樹脂層厚度可在無損薄膜特性的範圍適當選擇,例如 $0.05\sim 15\mu\text{m}$ ,以 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ (例如 $0.2\sim 7\mu\text{m}$ )為佳,而以 $0.25\sim 5\mu\text{m}$ (例如 $0.3\sim 3\mu\text{m}$ )程度更好。防滲性樹脂層厚度在 $0.05\mu\text{m}$ 以下時,難以賦以高度防滲性,而即使超過 $15\mu\text{m}$ ,不能再提高防滲性,在經濟上不利。

無機質層和防滲性樹脂層的厚度比例,可適當設定,但前述厚度比例會影響防滲氣性。為得高度防滲性和耐性,防滲性樹脂層的厚度 $T(\mu\text{m})$ 對無機質層厚度 $t(\mu\text{m})$ 之比 $T/t$ ,為例如 $0.1\sim 1500$ ,以 $0.5\sim 500$ 為佳(例如

## 五、發明說明(20)

0.5~60, 以1~200程度為佳), 而以1~100程度更好, 大多在2~50程度(例如5~50程度)。厚度比例如前述範圍以外時, 很難賦予高度防滲性, 前述比例在0.1以下時, 無機質層容易因外力而發生缺陷, 若超過1500不能進一步提高防滲性, 不合經濟。

為容易形成袋體, 前述無機質層或防滲性樹脂層, 亦可被覆熱封層。而在基材薄膜層之一面形成前述無機質層和防滲性樹脂層時, 熱封層亦可形成於基材薄膜層之另一面。

熱封層的構成單體有熱接合性聚合物, 例如烯烴系聚合物、乙酸乙烯酯-氯乙烯共聚物、聚酯、聚醯胺、橡膠系聚合物等。此等熱接合性聚合物可以一種或二種以上混合使用。

較佳熱接合性烯烴系聚合物, 有例如聚乙烯(低密度聚乙烯或直鏈狀低密度聚乙烯等)、乙烯系共聚物(乙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-(4-甲基戊烯-1)共聚物、乙烯-己烯-1共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物)、離子交聯性乙烯共聚物、聚丙烯、丙烯系共聚物(丙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯-1共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物等), 馬來酞改質聚乙烯或馬來酞改質聚丙烯等改質聚烯烴。較佳烯烴系聚合物包含聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、非晶質聚烯烴(例如非晶性聚丙烯等), 乙

## 五、發明說明(21)

烯-丙烯共聚物。由積層形成熱封層時，最好在熱接合性樹脂含無延伸聚丙烯膜、無延伸乙烯-丙烯共聚物膜等。

熱接合性聚酯包含以脂肪族二醇和脂肪族二羧酸為構成成份之脂肪族聚酯，熱接合性聚醯胺有例如尼龍11、尼龍12、尼龍6/12等。橡膠系聚合物包含丁基橡膠、異丁烯橡膠、氯丁二烯橡膠、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-丁二烯共聚物等。

熱封層厚度視包裝材料用途，可在例如3~100 $\mu\text{m}$ 程度範圍適當選擇，利用積層薄膜形成熱封層時，例如20~100 $\mu\text{m}$ ，以30~80 $\mu\text{m}$ 程度為佳。

熱封層可在無機質層或防滲性樹脂層表面預定位置，例如供熱封部位形成，可部份塗佈或全面塗佈，惟大多是在無機質層或防滲性樹脂層表面全體形成。又，熱封層如前述，可在基材薄膜層另一面的熱封部位或全體形成。

熱封層可視需要含有前述添加劑。

前述聚合物層亦可形成氯乙烯系樹脂（聚氯乙烯及其共聚物等），聚對苯二甲酸烷二酯（聚對苯二甲酸乙二酯等）聚酯樹脂等之樹脂層。

### 防滲性複合薄膜之製法

本發明複合薄膜可在基材薄膜至少一面，依次被覆前述中介塗層和無機質薄膜層而製成。

本發明其他複合薄膜，可再在無機質薄膜層面或基材

## 五、發明說明(22)

薄膜的另一面，形成防滲性樹脂層或熱封層而得。詳言之，可利用(i)在基材薄膜至少一面，依次被覆無機質薄膜、防滲性樹脂層或熱封層之方法，(ii)在基材薄膜至少一面，依次被覆前述中介塗層、無機質薄膜層、防滲性樹脂層和熱封層之方法，(iii)在基材薄膜至少一面，依次被覆前述中介塗層、無機質薄膜層，以及必需時的防滲性樹脂層和／或熱封層，而在基材薄膜另一面以防滲性樹脂層和／或熱封層被覆之方法製得。

中介塗層的形成方法無特別限制，可將含前述中介塗層的成份(A)~(C)和溶劑之塗料，利用輥塗法、凹版塗法、逆塗法、噴塗法等慣用塗法，加以塗佈、乾燥。塗料可為溶液或分散液。溶劑可用例如己烷、環己烷、苯、甲苯等烴類，乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類、丙酮、丁酮等酮類，四氫呋喃等醚類，及其混合溶劑等。

又，前述中介塗層與聚異氰酸酯化合物和多元醇構成的二液硬化性黏合劑不同，非黏合性，而耐黏連性高。因此，即使由中介塗層塗佈形成，可順利進行薄膜的捲取和重捲，而提高複合薄膜的生產性。

無機質層可利用慣用方法，例如物理方法（真空蒸著法、反應性蒸著法、噴鍍法、反應性噴鍍法、離子鍍著法、反應性離子鍍著法等），化學方法（CVD法，電漿CVD法、雷射CVD法），在中介塗層表面，以前述無機物加以被覆形成。無機質層大多以蒸著等物理方法形成。利用真空蒸著法等形成薄膜，可將捲成筒狀的具有中

## 五、發明說明(23)

介塗層之基材薄膜，減壓到 $10^{-3} \sim 10^{-6}$  Torr程度，重複通過捲取式真空蒸著機內，並利用電子射束、高頻感應加熱、電阻加熱方式，使無機化合物受熱蒸發，而連續性蒸著。

聚合物層可利用慣用方法，例如塗佈或積層等形成。防滲性樹脂層可利用無機質層表面，塗佈含有防滲性樹脂之塗佈液而形成。塗佈液可視防滲性樹脂的種類，選擇適當溶劑調製，呈溶液或分散液任何形態均可。

例如，含偏二氯乙烯系共聚物的溶液狀塗佈液之溶劑，可視偏二氯乙烯系共聚物的種類適當選擇，例如丙酮、丁酮、環己酮等酮類；二噁烷、二乙醚、四氫呋喃等醚類；苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴類；乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯類；二甲基甲醯胺等醯胺類，或其混合溶劑。又，分散液通常以O/W型乳化液形態銷售。

含有乙烯-乙醇共聚物之塗佈後，通常使用水和醇之混合溶劑調製。此等醇有甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、環己醇等。

上述塗佈液可含有前述各種添加劑，而為提高塗佈性，亦可含有例如消泡劑、黏度調整劑等慣用添加劑。

塗佈方法無特別限制，可採用慣用方法，例如氣刀塗佈法、輥塗法、凹版塗佈法、板塗法、帶塗法、噴塗法等。前述塗佈液塗佈後，例如在 $50 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度的溫度乾燥，而形成防滲性樹脂層。

前述防滲性樹脂層表面不論有無熱封層，可視需要實

## 五、發明說明(24)

施前述基材薄膜層項所示慣用表面處理，亦可不實施例表面處理兩部份或全面形成黏合層或保護層。

熱封層可視熱接合性聚合物種類等，利用慣用方法，例如乾積層法、壓出積層法、塗佈法等形成。

而本發明防滲性複合薄膜，可視薄膜的種類、用途、形成各種塗料層或積合層，例如潤滑層、帶電防止層、裝飾用印刷膜層，或尼龍膜等補強層。

本發明防滲性複合薄膜，在基材薄膜層與無機質層間，介置特定中介塗層，而大為改善基材薄膜與無機薄膜層之密著力和防滲性。而不但在常態，即使暴露於殺菌處理、電子微波爐加熱等嚴格條件，還能維持基材薄膜與無機薄膜層之高度密著力，長期發揮高度防滲性。而且具有高防滲性的同時，透明性亦高。因此，具有高度透明性和內容物的透視性，適用於食品、醫藥品、精密電子零件等內容物長期保存。且食品等在包裝上，利用高度密著性和高度防滲性，可抑制劣化或變質，並可長期保存內容物。如此，本發明揭示防滲性複合薄膜在前述食品、醫藥品、電子零件等各種內容物的包裝。

此外，構成前述中介塗層的樹脂成份，對聚異氰酸酯化合物為實質上非反應性，同時該中介塗層為非黏合性，未發現封阻性。因此，重複有效利用中介塗層的同時，可順利進行薄膜的捲取和重捲，提高複合薄膜的生產性。

產用上利用價值

## 五、發明說明(25)

本發明防滲性複合薄膜，適用做電子微波爐用食品、殺菌食品、冷凍食品、微波殺菌、防滲香味、醫藥品、精密電子零件等各種包裝用材料，飛船、氣球等製作用材料等。

使用本發明薄膜的包裝體形態無特別限制，可用做例如固體物包裝袋、液狀物包裝袋。容納此等食品之包裝袋，可就此經殺菌處理或電子微波爐加熱。

利用本發明包裝材料的包裝形態，有例如袋、杯、管、立袋、盤等容器、蓋，以及酒、醬油、米奶、油、牛奶、果汁等紙容器內襯材料。

### 實施例

茲根據下述實施例詳述本發明，惟本發明不限於此等實施例。

### 實施例 1-8 和比較例 1

在厚  $12\mu\text{m}$  的雙軸延伸聚對苯二甲酸乙酯薄膜一面，塗佈表 1 所示組成之中介塗料，使乾燥後厚度為  $0.3\mu\text{m}$ ，乾燥後，以  $\text{SiO}_2$  為蒸發源，在  $5 \times 10^{-3}$  Torr 真空下，利用真空蒸著法，形成  $500\text{\AA}$  的氧化矽蒸著層，做為無機質，得複合薄膜。而中介塗料使用下列成份。表 1 中中介塗料成份比例，均換算成固體成份。

(A1) 氯乙烯系共聚物：電氣化學工業公司製品

Denka 1000℃，氯乙烯-乙酸乙烯酯-馬來酞共聚物，氯含量 48.8%，平均聚合度 430，玻璃轉移溫度  $43^\circ\text{C}$ ，馬來酞引起的酸值約  $10\text{mg KOH/g}$ 。

## 五、發明說明(26)

(B1) 聚異氰酸酯化合物：日本聚胺酯工業公司製品，  
Coronat，甲苯二異氰酸酯-三羥甲基丙烷加成物，  
固體成份75重量%，異氰酸酯含量12%。

(C) 飽和聚酯樹脂：東洋紡織公司製品，Bilon 20SS，  
對酞酸和乙二醇為主成份之聚酯樹脂，數平均  
分子量22,000，玻璃轉移溫度7℃，羥基值4.8mg  
KOH/g。

### 實施例9和10

除中介塗層是採用下列氯乙烯系共聚物，代替實施例  
1-8的氯乙烯系共聚物外，與實施例6和7同樣製成複  
合薄膜。

(A2) 氯乙烯系共聚物：電氣化學工業公司製品，Denka  
1000CM，氯乙烯-乙酸乙烯酸-馬來酸共聚物，含  
氯量48.8%，平均聚合度430，玻璃轉移溫度43℃  
，馬來酸所致酸值約10mg KOH/g。

### 實施例11和12

除中介塗層成份採用下述聚異氰酸酯化合物，代替實  
施例1-8的聚異氰酸酯化合物外，與實施例6同樣製成  
複合薄膜。

(B2) 聚異氰酸酯化合物：日本聚胺酯工業公司製品，  
CoronateHL，六甲撐二異氰酸酯-三羥甲基丙烷  
加成物，固體成份75重量%，異氰酸酯含量15%。

(B3) 聚異氰酸酯化合物：休斯公司製品，Bestnort  
T1890L，異佛爾酮二異氰酸酯三聚體，固體成份

## 五、發明說明(27)

70重量%，異氰酸酯含量12%。

### 比較例 2-7

除實施例 1-8 的中介塗層改用下列二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑外，和實施例 6 同樣製成複合薄膜。而比較例 2 是塗佈二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑，使乾燥後厚度為  $0.4 \mu m$ 。

比較例 2：二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑 (AC1)，由聚醚多元醇（東洋莫東公司製品，Adcoat AD76H5，羥基值  $38 \text{ mg KOH/g}$ ，玻璃轉移溫度  $20^\circ\text{C}$ ），和聚異氰酸酯成份（東洋莫東公司製品，CAT-10）構成之中介塗層。

比較例 3：二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑 (AC2)，由聚醚多元醇（東洋莫東公司製品，Adcoat AD335AE，羥基值  $85 \text{ mg KOH/g}$ ，玻璃轉移溫度  $-15^\circ\text{C}$ ）100重量份，和聚異氰酸酯（東洋莫東公司製品，CAT-10）5重量份構成之中介塗層。

比較例 4：二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑 (AC3)，由比較例 3 的聚醚多元醇 100 重量份，和比較例 3 的聚異氰酸酯 10 重量份構成之中介塗層。

比較例 5：二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑 (AC4)，由比較例 3 的聚醚多元醇 100 重量份，和比較例 3 的聚異氰酸酯 20 重量份構成之中介塗層。

比較例 6：二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑 (AC5)，由比較例 3 的聚醚多元醇 100 重量份，和比較例 3 的

## 五、發明說明(28)

聚異氰酸酯30重量份構成之中介塗層。

比較例7：二液硬化性聚胺基甲酸乙酯黏合劑(AC6)，由比較例3的聚酯多元醇100重量份，和比較例3的聚異氰酸酯50重量份構成之中介塗層。

### 比較例8

不塗佈中介塗層，和實施例1同樣製得複合薄膜。

關於實施例和比較例所得複合薄膜，為調製試樣，利用乾積層法，在前述無機質上，形成熱封層。即在前述無機質上塗佈積層用黏合劑(東洋莫東公司製品，Adcoat AD-810/CAT-RT8，二液硬化性聚胺基甲酸乙酯系黏合劑)，使乾燥後厚度約 $2\mu\text{m}$ ，貼合密封劑(戴西爾化學工業公司製品，Seneshi C153#40，未延伸聚丙烯，厚度 $40\mu\text{m}$ )，形成熱封層。

茲就個別樣品，在 $120^{\circ}\text{C}$ 殺菌處理30分鐘的前後，按下述測定密著強度、氧氣滲透率、和水蒸汽滲透率。

### 氧氣滲透率

利用同壓法(測定器：Morcon公司，OXTRAN TWIN)，在 $20^{\circ}\text{C}$ 相對濕度65%條件測定。單位為 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 。

### 水蒸汽滲透率

使用測定器(Moxcon公司，PERMATRAN W200)，在 $40^{\circ}\text{C}$ ，相對濕度90%的條件測定，單位為 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 。

### 密著強度

基材薄膜與熱封層之剝離強度，使用測定器(ORIENT EC公司，RTM-100)，以 $300\text{nm}/\text{min}$ 抗拉速度測定。

### 五、發明說明 ( 29 )

另製作寬 5mm、長 10mm、厚 0.5mm 的中介塗層的試料，  
使用黏彈性測定裝置（岩本製作公司製品，VES-FⅢ）  
，以溫度 30℃，頻率 1Hz，測定試料的彈性係數（ $N/mm^2$ ）  
。結果如表 1 所示。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂



線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1

	中介塗層			中介塗層之 彈性係數	殺菌處理前			殺菌處理後		
	(A) 成份	(B) 成份	(C) 成份		密著強度	0.2-TR	WV-TR	密著強度	0.2-TR	WV-TR
實施例1	100	45	9	$4.8 \times 10^{-1}$	405	0.1	0.8	235	3.2	8.2
實施例2	100	30	9	$4.2 \times 10^{-1}$	375	0.5	1.2	195	3.0	7.4
比較例1	100	-	9	$1.6 \times 10^{-1}$	5	0.2	0.4	25	3.2	8.0
實施例3	100	60	6	$5.4 \times 10^{-1}$	375	0.1	0.3	280	0.8	1.8
實施例4	100	60	3	$2.0 \times 10^{-1}$	325	0.8	0.4	260	4.8	7.3
實施例5	100	75	11.3	$7.3 \times 10^{-1}$	370	0.2	0.4	255	4.4	8.2
實施例6	100	100	15	$5.2 \times 10^{-1}$	315	0.1	0.3	290	0.8	1.3
實施例7	100	150	22.5	$4.8 \times 10^{-1}$	315	0.2	0.5	230	0.5	0.7
實施例8	100	300	45	$2.8 \times 10^{-1}$	220	2.0	4.8	-	3.3	7.3
實施例9	100	100	15	$3.8 \times 10^{-1}$	400	0.1	0.3	200	1.23	1.4
實施例10	100	150	22.5	$4.8 \times 10^{-1}$	350	0.5	0.7	180	0.8	1.2
實施例11	100	100	15	$3.1 \times 10^{-1}$	380	0.1	0.3	420	0.3	0.8
實施例12	100	100	15	$5.3 \times 10^{-1}$	420	0.2	0.4	520	0.3	0.9
比較例2	二液硬化性黏合劑 (AC1)			$2.6 \times 10^{-1}$	220	0.9	>20	-	-	-
比較例3	二液硬化性黏合劑 (AC2)			4.2	20	0.5	0.6	125	4.5	>10
比較例4	二液硬化性黏合劑 (AC3)			6.3	50	0.4	0.6	300	4.3	>10
比較例5	二液硬化性黏合劑 (AC4)			$1.3 \times 10^{-1}$	60	0.3	0.5	95	3.2	>10
比較例6	二液硬化性黏合劑 (AC5)			$4.5 \times 10^{-1}$	190	0.4	0.5	65	3.0	>10
比較例7	二液硬化性黏合劑 (AC6)			$3.8 \times 10^{-1}$	265	0.3	0.4	50	2.4	8.2
比較例8	-	-	-	-	85	0.4	0.8	脫層	-	-

彈性係數單位:  $N/mm^2$ , 密著強度單位:  $g/15mm$ , 0.2-TR: 氧氣透過率 ( $cc/m^2 \cdot 24hr$ ),  
WV-TR: 水蒸氣透過率 ( $g/m^2 \cdot 24hr$ )

五、發明說明 ( 30 )

## 五、發明說明 ( 31 )

實施例 13

在厚  $12 \mu\text{m}$  的雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜一面，塗佈以實施例 6 所用中介塗層，使乾燥後厚度為  $0.3 \mu\text{m}$ ，乾燥後，以  $\text{SiO}$  為蒸發源，在  $5 \times 10^{-3}$  Torr 真空下，利用真空蒸著法，形成厚  $500\text{\AA}$  的氧化矽蒸著層，做為無機質層。

應用例 1 ~ 4

在厚  $12 \mu\text{m}$  的雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜的一面，塗佈實施例 6 所用中介塗層，使乾燥後厚度為  $0.3 \mu\text{m}$ ，乾燥後，以  $\text{SiO}$  為蒸發源，在  $5 \times 10^{-3}$  Torr 真空下，利用真空蒸著法，形成厚  $500\text{\AA}$  的氧化矽蒸著層，做為無機質層。

另將偏二氯乙烯系共聚物（旭日戊工業公司製品，商品名 Saran 樹脂 F216），溶於甲苯 / 四氫呋喃 = 1/2 重量比的混合溶劑，調製樹脂濃度 15 重量 % 的塗佈液。此塗佈液在該無機質層上塗佈，使乾燥後塗佈量為  $0.5 \text{g}/\text{m}^2$ （應用例 1，厚度  $0.3 \mu\text{m}$ ）， $1.0 \text{g}/\text{m}^2$ （應用例 2，厚  $0.6 \mu\text{m}$ ）， $2.0 \text{g}/\text{m}^2$ （應用例 3，厚  $1.2 \mu\text{m}$ ）， $3.0 \text{g}/\text{m}^2$ （應用例 4，厚  $1.8 \mu\text{m}$ ），形成防滲性樹脂層。

就實施例 13 和應用例 1 ~ 4 所得複合薄膜，在  $120^\circ\text{C}$  殺菌處理 30 分鐘前後，測定氧氣滲透率和水蒸汽滲透率，結果如表 2 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



## 五、發明說明(32)

	防滲性樹脂層 ( $g/m^2$ )	殺菌處理前		殺菌處理後	
		氧氣滲透率 ( $cc/m^2 \cdot 24hrs$ )	水蒸汽滲透率 ( $g/m^2 \cdot 24hrs$ )	氧氣滲透率 ( $cc/m^2 \cdot 24hrs$ )	水蒸汽滲透率 ( $g/m^2 \cdot 24hrs$ )
實施例13	0	0.4	0.6	1.2	4.6
應用例1	0.5	0.03	0.2	0.6	2.8
應用例2	1.0	0.01	0.3	0.8	1.8
應用例3	2.0	0.02	0.3	0.6	1.2
應用例4	3.0	0.01	0.3	0.4	2.1

表2

## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

## 防滲性複合薄膜及其製法

在基材薄膜至少一面，以中介塗層加以被覆後，再以氧化矽等無機質層被覆，其中該中介塗層係由(A)含氯樹脂，係由至少氯乙烯和乙酸乙烯酯為單體成份之氯乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物，(B)分子中具有至少二個異氰酸酯基而分子量150~1000之聚異氰酸酯化合物，(C)玻璃轉移溫度-10至20℃，對該聚異氰酸酯化合物實質上為非反應性的飽和聚酯樹脂所構成者，其中(C)飽和聚酯樹脂為羥基值0~15mg KOH/g或酸值0~15mg KOH/g之非結晶性飽和聚酯者，無機質層係由周期表3B族元素或4B族元素之氧化物構成者。中介塗層的成份比例是，相對於(A)成份100重量份，(B)成份為10~500重量份，(C)成份為1~50重量份，此等複合薄膜，即使暴露於殺菌處理等嚴苛條件，亦可抑制密著性和防滲性之降低。

## 英文發明摘要(發明之名稱: BARRIER COMPOSITE FILM AND PREPARATION THEREOF )

A barrier composite film is obtained by coating at least one surface of a substrate film with an anchor coat comprising (A) chlorine-containing resin of vinyl chloride-vinyl acetate copolymer containing at least vinyl chloride and vinyl acetate as the monomer component, (B) polyisocyanate compound having at least two isocyanato group in one molecule and 150~1000 of the molecular weight and (C) saturated polyester resin having a glass transition temperature of -10~20 °C and being substantially not reacted with said polyisocyanate, and coating with an inorganic layer of silicon oxide etc.. The component (C) contains a non-crystalline saturated polyester having 0~15 mg KOH/g of hydroxy value or 0~15 mg KOH/g of acid value. Said inorganic layer composes of oxides of the group III B or IV B element of the Periodic Table. The ratio of the component in the anchor coat layer is based on 100 parts by weight of the component (A), the amount of the component (B) is 10~50 parts by weight and the amount of the component (C) is 1~50 parts by weight. Said composite film can suppress the lowering of the adhesive and barrier properties even if it is exposed at a severe condition such as retort treatment and so on.

## 六、申請專利範圍

88.8.17  
年 月 日  
修正  
補充

第 85104291 號「防滲性複合薄膜及其製法」專利案

(88年8月17日修正)

## 六申請專利範圍：

1. 一種防滲性複合薄膜，其係藉由中介塗層，在由聚丙烯、聚對苯二甲酸烷二酯、或聚醯胺所構成之基材薄膜之至少一面，形成由週期表 3B 族元素或 4B 族所構成之厚度為  $100\sim 5000\text{\AA}$  之具有透明性之非導電性無機物薄膜層，其中該中介塗層係由下述成份所構成：(A)含氯樹脂，其為至少以氯乙烯和乙酸乙烯酯為單體成份之氯乙烯-乙酸乙烯酯類共聚物；其玻璃轉移溫度為  $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、酸值為  $0\sim 30\text{mg KOH/g}$ ，且實質上不具反應性；及(B)分子中具有至少二個異氰酸酯基且分子量為  $150\sim 1000$  之聚異氰酸酯化合物；(C)對前述聚異氰酸酯化合物實質上不具反應性之飽和聚酯，其玻璃轉移溫度為  $-10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、羥基值為  $0\sim 15\text{mg KOH/g}$  或酸值為  $0\sim 15\text{mg KOH/g}$ ，且數目平均分子量為  $1\times 10^4\sim 5\times 10^4$ ；

其中該中介塗層之成份比例為：相對於(A)含氯樹脂 100 重量等份，(B)聚異氰酸酯化合物為 10~500 重量等份，而(C)飽和聚酯樹脂為 1~50 重量等份；而(i)於溫度  $120^{\circ}\text{C}$  下行殺菌處理 30 分鐘後，中介塗層對基材薄膜層之剝離強度為  $100\text{ g}/15\text{mm}$  以上，(ii)基材薄膜層之厚度為 10~30 微米、而由

## 六、申請專利範圍

中介塗層及無機物層所構成之塗膜層厚度為 0.1~0.5 微米時，於溫度 120°C 下行殺菌處理 30 分鐘後，氧氣滲透率為  $5\text{cc}/\text{m}^2 \cdot 24$  小時以下，水蒸汽滲透率為  $10\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$  小時以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之防滲性複合薄膜，其中該中介塗層係由下述成份所構成：相對於 (A) 玻璃轉移溫度為 25~60°C、酸值為 0~30mg KOH/g 之非結晶性熱塑性含氯樹脂 100 重量等份，(B) 分子中具有三個以上之異氰酸酯基，而分子量為 150~1000 的聚異氰酸酯化合物為 25~400 重量等份，和 (C) 玻璃轉移溫度為 0~20°C，數目平均分子量為  $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ ，羥基值為 0~10mg KOH/g 或酸值為 0~10mg KOH/g 的非結晶性飽和聚酯樹脂為 2~50 重量等份者。
3. 如申請專利範圍第 1 項之防滲性複合薄膜，其中無機物層係由氧化矽所構成。
4. 如申請專利範圍第 1 項之防滲性複合薄膜，其中在由聚丙烯、聚對苯二甲酸烷二酯或聚醯胺所構成的基材薄膜層之至少一面，係依序形成中介塗層和具有透明性之非導電性無機物層，該無機物層係由組成式為  $\text{SiO}_x$  (式中  $0 < x \leq 2$ ) 所示之矽氧化物所構成，且厚度為 100~5000Å，且該中介塗層係由 (A) 玻璃轉移溫度為 30 至 60°C 的實質上不具反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

應性之含氯樹脂，(B)分子中具有三個以上異氰酸酯基的低分子量聚異氰酸酯化合物，及(C)玻璃轉移溫度為 $0\sim 15^{\circ}\text{C}$ ，數目平均分子量為 $1\times 10^4\sim 5\times 10^4$ 的實質上不具反應性之飽和聚酯樹脂所構成。

5.如申請專利範圍第1項之防滲性複合薄膜，其係在基材薄膜之至少一面，藉由中介塗層，形成無機氧化物薄膜層，其中該中介塗層之彈性係數為 $0.1\times 10^4\sim 1\times 10^3\text{ N/mm}^2$ 者。

6.如申請專利範圍第1項之防滲性複合薄膜，其中該中介塗層係由(A)含氯樹脂，(B)聚異氰酸酯化合物，以及(C)玻璃轉移溫度為 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $20^{\circ}\text{C}$ 之實質上不具反應性的飽和聚酯樹脂所構成，且由彈性係數為 $1\times 10^1\sim 5\times 10^2\text{ N/mm}^2$ 之樹脂組成物所形成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 四、中文發明摘要(發明之名稱: )

## 防滲性複合薄膜及其製法

在基材薄膜至少一面，以中介塗層加以被覆後，再以氧化矽等無機質層被覆，其中該中介塗層係由(A)含氯樹脂，係由至少氯乙烯和乙酸乙烯酯為單體成份之氯乙烯-乙酸乙烯酯系共聚物，(B)分子中具有至少二個異氰酸酯基而分子量150~1000之聚異氰酸酯化合物，(C)玻璃轉移溫度-10至20℃，對該聚異氰酸酯化合物實質上為非反應性的飽和聚酯樹脂所構成者，其中(C)飽和聚酯樹脂為羥基值0~15mg KOH/g或酸值0~15mg KOH/g之非結晶性飽和聚酯者，無機質層係由周期表3B族元素或4B族元素之氧化物構成者。中介塗層的成份比例是，相對於(A)成份100重量份，(B)成份為10~500重量份，(C)成份為1~50重量份，此等複合薄膜，即使暴露於殺菌處理等嚴苛條件，亦可抑制密著性和防滲性之降低。

## 英文發明摘要(發明之名稱: BARRIER COMPOSITE FILM AND PREPARATION THEREOF )

A barrier composite film is obtained by coating at least one surface of a substrate film with an anchor coat comprising (A) chlorine-containing resin of vinyl chloride-vinyl acetate copolymer containing at least vinyl chloride and vinyl acetate as the monomer component, (B) polyisocyanate compound having at least two isocyanato group in one molecule and 150~1000 of the molecular weight and (C) saturated polyester resin having a glass transition temperature of -10~20 °C and being substantially not reacted with said polyisocyanate, and coating with an inorganic layer of silicon oxide etc.. The component (C) contains a non-crystalline saturated polyester having 0~15 mg KOH/g of hydroxy value or 0~15 mg KOH/g of acid value. Said inorganic layer composes of oxides of the group III B or IV B element of the Periodic Table. The ratio of the component in the anchor coat layer is based on 100 parts by weight of the component (A), the amount of the component (B) is 10~50 parts by weight and the amount of the component (C) is 1~50 parts by weight. Said composite film can suppress the lowering of the adhesive and barrier properties even if it is exposed at a severe condition such as retort treatment and so on.

## 六、申請專利範圍

88.8.17  
年 月 日  
修正  
補充

第 85104291 號「防滲性複合薄膜及其製法」專利案

(88年8月17日修正)

## 六申請專利範圍：

1. 一種防滲性複合薄膜，其係藉由中介塗層，在由聚丙烯、聚對苯二甲酸烷二酯、或聚醯胺所構成之基材薄膜之至少一面，形成由週期表 3B 族元素或 4B 族所構成之厚度為  $100\sim 5000\text{\AA}$  之具有透明性之非導電性無機物薄膜層，其中該中介塗層係由下述成份所構成：(A)含氯樹脂，其為至少以氯乙烯和乙酸乙烯酯為單體成份之氯乙烯-乙酸乙烯酯類共聚物；其玻璃轉移溫度為  $25\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、酸值為  $0\sim 30\text{mg KOH/g}$ ，且實質上不具反應性；及(B)分子中具有至少二個異氰酸酯基且分子量為  $150\sim 1000$  之聚異氰酸酯化合物；(C)對前述聚異氰酸酯化合物實質上不具反應性之飽和聚酯，其玻璃轉移溫度為  $-10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、羥基值為  $0\sim 15\text{mg KOH/g}$  或酸值為  $0\sim 15\text{mg KOH/g}$ ，且數目平均分子量為  $1\times 10^4\sim 5\times 10^4$ ；

其中該中介塗層之成份比例為：相對於(A)含氯樹脂 100 重量等份，(B)聚異氰酸酯化合物為 10~500 重量等份，而(C)飽和聚酯樹脂為 1~50 重量等份；而(i)於溫度  $120^{\circ}\text{C}$  下行殺菌處理 30 分鐘後，中介塗層對基材薄膜層之剝離強度為  $100\text{ g}/15\text{mm}$  以上，(ii)基材薄膜層之厚度為 10~30 微米、而由