



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856137 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：109123649

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08G59/50 (2006.01)

C08G59/20 (2006.01)

C08J7/048 (2020.01)

B32B27/38 (2006.01)

(30)優先權：2019/08/14 日本

2019-148906

(71)申請人：日商三菱瓦斯化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)

日本

(72)發明人：河野和起 KOUNO, KAZUKI (JP)；橋本凌馬 HASHIMOTO, RYOMA (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

TW 201345944A

US 4264758A

審查人員：鄭凱育

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：3 共 51 頁

(54)名稱

環氧樹脂組成物、氣體阻隔性薄膜及疊層體

(57)摘要

本發明提供一種環氧樹脂組成物，含有：

環氧樹脂，

包含胺系硬化劑之環氧樹脂硬化劑，及

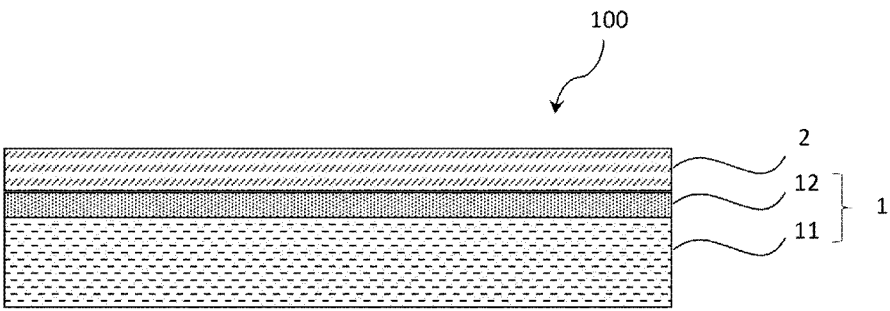
酸性化合物；

該環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自該酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)為 0.10~3.0；

並提供使用該環氧樹脂組成物之氣體阻隔性薄膜及疊層體。

An epoxy resin composition containing an epoxy resin, an epoxy resin curing agent containing an amine curing agent, and an acidic compound, wherein the ratio between the number of molar equivalents of basic nitrogen in the epoxy resin composition and the number of molar equivalents of acid groups derived from the acidic compound (basic nitrogen/acid groups) is within a range from 0.10 to 3.0, as well as a gas barrier film and a laminate that use this epoxy resin composition.

指定代表圖：



- 符號簡單說明：
- 100:氣體阻隔性薄膜
 - 1:基材
 - 11:基礎薄膜
 - 12:無機薄膜層
 - 2:樹脂硬化層

圖 1



I856137

【發明摘要】

【中文發明名稱】 環氧樹脂組成物、氣體阻隔性薄膜及疊層體

【英文發明名稱】 EPOXY RESIN COMPOSITION, GAS BARRIER FILM,
AND LAMINATE

【中文】

本發明提供一種環氧樹脂組成物，含有：

環氧樹脂，

包含胺系硬化劑之環氧樹脂硬化劑，及

酸性化合物；

該環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自該酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)為0.10~3.0；

並提供使用該環氧樹脂組成物之氣體阻隔性薄膜及疊層體。

【英文】

An epoxy resin composition containing an epoxy resin, an epoxy resin curing agent containing an amine curing agent, and an acidic compound, wherein the ratio between the number of molar equivalents of basic nitrogen in the epoxy resin composition and the number of molar equivalents of acid groups derived from the acidic compound (basic nitrogen/acid groups) is within a range from 0.10 to 3.0, as well as a gas barrier film and a laminate that use this epoxy resin composition.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

第 1 頁，共 2 頁(發明摘要)

100:氣體阻隔性薄膜

1:基材

11:基礎薄膜

12:無機薄膜層

2:樹脂硬化層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 環氧樹脂組成物、氣體阻隔性薄膜及疊層體

【英文發明名稱】 EPOXY RESIN COMPOSITION, GAS BARRIER FILM,
AND LAMINATE

【技術領域】

【0001】

本發明關於環氧樹脂組成物、使用該環氧樹脂組成物之氣體阻隔性薄膜及疊層體。

【先前技術】

【0002】

使用於食品、醫藥品、化粧品、精密電子零件等的包裝材料為了防止內容物之變質而要求高氧氣阻隔性、水蒸氣阻隔性。

通常，熱塑性塑膠薄膜的氧氣阻隔性沒那麼高，故已探討形成聚偏二氯乙烯(PVDC)層、聚乙烯醇(PVA)層等各種氣體阻隔層之方法、或蒸鍍氧化鋁(Al_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)等無機物之方法作為對該薄膜賦予氣體阻隔性之手段。

【0003】

形成有PVDC層作為氣體阻隔層的薄膜係透明且發揮良好的阻隔性。但是，作為一般廢棄物來焚化時會產生酸性氣體等有機物質，故考慮對環境友善的觀點，希望換成其它材料。形成有PVA層的薄膜會在低濕度下發揮優良的氣體阻隔性，但吸濕性高，在相對濕度成為約70%以上時，會有氣體阻隔性急劇降低的問題。

【0004】

於熱塑性塑膠薄膜蒸鍍有氧化鋁、二氧化矽等無機物的無機蒸鍍薄膜係透明且具有良好的氣體阻隔性，也不會產生上述問題。但是，將無機蒸鍍薄膜彎曲的話，無機蒸鍍層會產生裂紋而會有氣體阻隔性顯著降低的問題。

【0005】

作為改善包含蒸鍍有無機物的層之氣體阻隔性薄膜或疊層體的耐彎曲性之方法，已有人提出形成由預定的環氧樹脂及預定的胺系環氧樹脂硬化劑作為主成分之環氧樹脂組成物的硬化物構成的層之方法(專利文獻1~3)。

專利文獻4揭示具有具無機蒸鍍層之基材薄膜，和由環氧樹脂、預定的環氧樹脂硬化劑、及含有非球狀無機粒子之環氧樹脂組成物的硬化物構成的樹脂硬化層之預定的層構成的氣體阻隔性薄膜，比起具有無機蒸鍍層之習知的氣體阻隔性薄膜，氣體阻隔性更為改善且耐彎曲性也更優良。

【0006】

業已探討藉由改良氣體阻隔性薄膜所使用的環氧樹脂組成物，以期改善得到的氣體阻隔性薄膜之各種功能。例如專利文獻5報告含有環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑及特定硬化促進劑，且形成的硬化物中含有預定量之來自胺的預定骨架結構之氣體阻隔性樹脂組成物，會以廣範圍的硬化條件展現高氣體阻隔性。

【0007】

如上所述，已知在基材上形成由預定的環氧樹脂組成物之硬化物構成的氣體阻隔層的話，氣體阻隔性的改善效果非常大。

此外，在具有疊層結構之氣體阻隔性薄膜或氣體阻隔性疊層體中，為了安定地展現良好的氣體阻隔性，層間黏接性高亦為重要。關於該點，例如專利文獻6揭示在按順序至少疊層基材、底漆層、黏接劑層、及密封膠層的層合薄膜中，藉由使用含有特定聚酯系樹脂之底漆組成物來形成底漆層，以及使用以環氧樹

脂組成物作為主成分之黏接劑來形成黏接劑層，可獲得即使長時間保存仍可維持優良的層合強度及熱封強度之隨時間之黏接性優良的層合薄膜。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本特開2003-300271號公報

[專利文獻2]日本特開2005-28835號公報

[專利文獻3]日本特開2009-101684號公報

[專利文獻4]國際公開第2018/105282號

[專利文獻5]日本特開2010-202753號公報

[專利文獻6]日本特開2013-203023號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】

但是，取決於氣體阻隔性薄膜或疊層體所使用的基材及環氧樹脂組成物之種類，有時會有基材和環氧樹脂組成物之硬化物層的層間黏接性不足的情況。專利文獻1~6揭示使用了胺系環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物，但根據近年本發明人們的探討發現，使用了胺系環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物的硬化物，其對無機物尤其對氧化鋁之黏接性不安定。

【0010】

本發明之課題為提供一種環氧樹脂組成物，包含胺系硬化劑作為環氧樹脂硬化劑，其可形成具有高氣體阻隔性且尤其對氧化鋁等無機物之黏接性良好的硬化物，以及提供使用了該環氧樹脂組成物之氣體阻隔性薄膜及疊層體。

第 3 頁，共 45 頁(發明說明書)

[解決課題之手段]

【0011】

本發明人們發現，在含有環氧樹脂、包含胺系硬化劑之環氧樹脂硬化劑、及酸性化合物之環氧樹脂組成物中，將該環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自酸性化合物的酸基之莫耳當量的比設定在預定範圍，藉此可解決上述課題。

亦即本發明關於下述。

[1]一種環氧樹脂組成物，含有：

環氧樹脂，

包含胺系硬化劑之環氧樹脂硬化劑，及

酸性化合物；

前述環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自前述酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)為0.10~3.0。

[2]如[1]所記載之環氧樹脂組成物，於25°C時的pH為7.5以下。

[3]如[1]或[2]所記載之環氧樹脂組成物，其中，前述環氧樹脂係以具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂作為主成分。

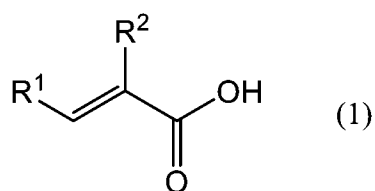
[4]如[1]~[3]中任一項所記載之環氧樹脂組成物，其中，前述胺系硬化劑為下述胺系硬化劑(i)；

(i)下述(A)成分與(B)成分之反應產物：

(A)選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種

(B)選自於由下述通式(1)表示之不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種

[化1]



式(1)中， R^1 、 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基、碳數6~12之芳基、或碳數7~13之芳烷基。

[5]如[1]~[4]中任一項所記載之環氧樹脂組成物，其中，前述酸性化合物係選自於由磺酸化合物、羧酸化合物、及磷酸化合物構成之群組中之至少1種。

[6]如[1]~[5]中任一項所記載之環氧樹脂組成物，其中，前述酸性化合物的酸價為200~650mgKOH/g。

[7]如[1]~[6]中任一項所記載之環氧樹脂組成物，其中，前述酸性化合物為1價的酸。

[8]如[1]~[7]中任一項所記載之環氧樹脂組成物，更含有非球狀無機粒子。

[9]如[1]~[8]中任一項所記載之環氧樹脂組成物，其中，前述環氧樹脂硬化劑中之活性胺氮數相對於前述環氧樹脂中之環氧基數的比為超過1.0且5.0以下。

[10]一種氣體阻隔性薄膜，具有：

至少單面係由無機物構成的基材，及

作為如[1]~[9]中任一項所記載之環氧樹脂組成物的硬化物之樹脂硬化層。

[11]如[10]所記載之氣體阻隔性薄膜，其中，前述基材中的前述無機物係選自於由矽氧化物、鋁、及鋁氧化物構成之群組中之至少1種。

[12]如[10]或[11]所記載之氣體阻隔性薄膜，其中，前述基材之由前述無機物構成的面與前述樹脂硬化層相鄰。

[13]如[10]~[12]中任一項所記載之氣體阻隔性薄膜，其中，前述基材僅單面係由無機物構成，且該氣體阻隔性薄膜僅具有1層之前述樹脂硬化層。

[14]一種疊層體，具有：

如[10]~[13]中任一項所記載之氣體阻隔性薄膜，及熱塑性樹脂層。

[發明之效果]

【0012】

根據本發明之環氧樹脂組成物，可形成具有高氣體阻隔性且尤其對氧化鋁等無機物之黏接性良好的硬化物。在至少單面係由無機物構成的基材上形成有作為該環氧樹脂組成物的硬化物之樹脂硬化層的氣體阻隔性薄膜及疊層體，具有高氣體阻隔性及層間黏接性，例如適合用於包裝材料用途。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖1]係表示本發明之氣體阻隔性薄膜之一實施形態的剖面示意圖。

[圖2]係表示本發明之疊層體之一實施形態的剖面示意圖。

[圖3]係表示本發明之疊層體之一實施形態的剖面示意圖。

【實施方式】

【0014】

[環氧樹脂組成物]

本發明之環氧樹脂組成物特徵為含有：環氧樹脂、包含胺系硬化劑之環氧樹脂硬化劑、及酸性化合物；前述環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自前述酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)為0.10~3.0。

本發明之環氧樹脂組成物藉由具有上述構成，可形成具有高氣體阻隔性且尤其對氧化鋁等無機物之黏接性良好的硬化物。該理由尚未闡明，但據認為如下。

根據近年本發明人們的探討發現，環氧樹脂組成物的硬化物對無機物，尤其對氧化鋁之黏接性不安定，且其中使用了胺系環氧樹脂硬化劑時，該傾向較顯著。而且本發明人們進行深入探討後之結果發現，藉由對使用了胺系環氧樹脂硬化劑之環氧樹脂組成物添加預定量的酸性化合物，該環氧樹脂組成物中的胺會被中和，且藉此而獲得的硬化物之對氧化鋁等無機物之黏接性會改善。尤其包含鋁、氧化鋁等兩性金屬之無機物容易因酸及鹼而腐蝕，故據推測由於對前述環氧樹脂組成物添加酸性化合物所致之中和效果而抑制了腐蝕，藉此而使黏接性改善效果變得良好。

【0015】

本說明書中「環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量」意指利用全胺價測定而求得之來自環氧樹脂組成物中的1~3級胺之鹼性氮的莫耳當量，該鹼性氮不僅包含來自胺系硬化劑中的1~3級胺之鹼性氮，還包含例如來自環氧樹脂中的1~3級胺之鹼性氮。環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量具體可利用實施例所記載之方法進行測定。又「來自酸性化合物的酸基之莫耳當量」意指環氧樹脂組成物中所摻合之酸性化合物具有的質子釋放性基的莫耳當量。

就質子釋放性基而言，可列舉例如磺酸基、羧基、磷酸基。

【0016】

考慮形成對無機物之黏接性良好的硬化物之觀點，本發明之環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)為3.0以下，宜為2.5以下，為2.0以下更佳，為1.5以下再更佳，為1.0以下又更佳。又，考慮形成對無機物之黏接性良好的硬化物之觀點、及維持高氣體阻隔性之觀點，為0.10以上，宜為0.20以上，為0.30以上更佳，為0.40以上再更佳，為0.50以上又更佳。

環氧樹脂組成物中的上述莫耳當量比(鹼性氮/酸基)具體可利用實施例所記載之方法求得。

【0017】

考慮形成對氧化鋁等無機物之黏接性良好的硬化物之觀點，環氧樹脂組成物在25°C的pH宜為7.5以下，為7.2以下更佳，為7.0以下再更佳，又，宜為3.5以上，為4.0以上更佳，為4.5以上再更佳。環氧樹脂組成物在25°C的pH具體可利用實施例所記載之方法進行測定。

【0018】

以下，針對本發明之環氧樹脂組成物所含的各成分進行說明。

<環氧樹脂>

本發明之環氧樹脂組成物所使用的環氧樹脂可為飽和或不飽和之脂肪族化合物、脂環族化合物、芳香族化合物、或雜環化合物中之任一者，考慮展現高氣體阻隔性時，宜為分子內含有芳香環或脂環族結構之環氧樹脂。

就該環氧樹脂之具體例而言，可列舉選自於具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有衍生自對苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有衍生自1,3-雙(胺基甲基)環己烷之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有衍生自1,4-雙(胺基甲基)環己烷之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有衍生自二胺基二苯基甲烷之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有衍生自對胺基酚之環氧丙基胺基及/或環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有衍生自雙酚A之環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有衍生自雙酚F之環氧丙基氧基的環氧樹脂、具有衍生自苯酚酚醛清漆之環氧丙基氧基的環氧樹脂及具有衍生自間苯二酚之環氧丙基氧基的環氧樹脂中之至少1種樹脂。為了改善柔軟性、耐衝擊性、耐濕熱性等各種性能，也可將上述環氧樹脂以適當的比例混合2種以上來使用。

上述之中，考慮氣體阻隔性的觀點，環氧樹脂宜為以選自於由具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂、具有衍生自對苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂、及具有衍生自雙酚F之環氧丙基氧基的環氧樹脂構成之群組中之至少1種作為主成分者，為以具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂作為主成分者更佳。

另外，在此所稱「主成分」意指在不悖離本發明之概念的範圍內能含有其它成分的情況，且意指宜為整體的50~100質量%，為70~100質量%更佳，為90~100質量%再更佳。

【0019】

前述環氧樹脂可利用各種醇類、酚類及胺類與環氧氯丙烷(epihalohydrin)的反應來獲得。例如，具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂可藉由使環氧氯丙烷加成於間苯二甲胺來獲得。間苯二甲胺有4個胺基氫，故會生成單-、二-、三-及四環氧丙基化合物。環氧丙基的數量可藉由改變間苯二甲胺與環氧氯丙烷的反應比率來變更。例如，藉由使約4倍莫耳的環氧氯丙烷加成反應於間苯二甲胺，主要可獲得具有4個環氧丙基的環氧樹脂。

【0020】

前述環氧樹脂係藉由對於各種醇類、酚類及胺類，使環氧氯丙烷在氫氧化鈉等鹼存在下，以20~140°C之溫度條件，理想為醇類、酚類時以50~120°C之溫度條件，為胺類時以20~70°C之溫度條件進行反應，並將生成的鹼鹵化物分離來合成。在主要獲得具有4個環氧丙基的環氧樹脂的情況，可對各種醇類、酚類及胺類使用過量的環氧氯丙烷。

【0021】

生成的環氧樹脂之數目平均分子量依環氧氯丙烷相對於各種醇類、酚類及胺類的莫耳比而不同，宜為100~4,000，為200~1,000更佳，為200~500再更佳。

【0022】

<包含胺系硬化劑之環氧樹脂硬化劑>

本發明之環氧樹脂組成物所使用的環氧樹脂硬化劑，考慮展現高氣體阻隔性的觀點，為包含胺系硬化劑者。

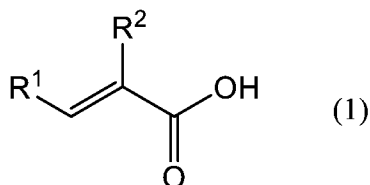
胺系硬化劑可使用習知作為環氧樹脂硬化劑來使用之多元胺或其改性物。考慮獲得高氣體阻隔性的觀點，胺系硬化劑宜為多元胺的改性物，為選自於由下述胺系硬化劑(i)及胺系硬化劑(ii)構成之群組中之至少1種更佳，為下述胺系硬化劑(i)再更佳。

(i)下述(A)成分與(B)成分之反應產物：

(A)選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種

(B)選自於由下述通式(1)表示之不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種

[化2]



式(1)中， R^1 、 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基、碳數6~12之芳基、或碳數7~13之芳烷基。

(ii)環氧氯丙烷與選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種的反應產物。

【0023】

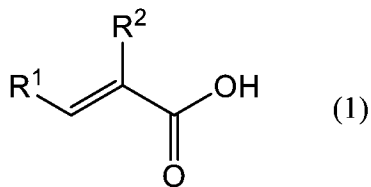
(胺系硬化劑(i))

胺系硬化劑(i)為下述(A)成分與(B)成分之反應產物。

(A)選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種

(B)選自於由下述通式(1)表示之不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種

[化3]



式(1)中， R^1 、 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基、碳數6~12之芳基、或碳數7~13之芳烷基。

前述(A)成分係考慮氣體阻隔性的觀點而使用，考慮氣體阻隔性的觀點，宜為間苯二甲胺。(A)成分可單獨使用1種，也可混合使用2種。

【0024】

前述(B)成分係選自於由前述通式(1)表示之不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種，考慮氣體阻隔性的觀點，前述通式(1)中的 R^1 宜為氫原子或碳數1~8之烷基，為氫原子或碳數1~3之烷基更佳，為氫原子或甲基再更佳，為氫原子又更佳。

又，考慮氣體阻隔性的觀點，前述通式(1)中的 R^2 宜為氫原子或碳數1~8之烷基，為氫原子或碳數1~3之烷基更佳，為氫原子或甲基再更佳，為氫原子又更佳。

【0025】

前述通式(1)表示之不飽和羧酸的衍生物可列舉例如該不飽和羧酸的酯、鹽、胺、酸酐、鹽基。不飽和羧酸的酯宜為烷基酯，考慮獲得良好的反應性之觀點，該烷基碳數宜為1~6，為1~3更佳，為1~2再更佳。

【0026】

前述通式(1)表示之不飽和羧酸及其衍生物可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、 α -乙基丙烯酸、 α -丙基丙烯酸、 α -異丙基丙烯酸、 α -正丁基丙烯酸、 α -三級丁基丙

烯酸、 α -戊基丙烯酸、 α -苯基丙烯酸、 α -苄基丙烯酸、巴豆酸、2-戊烯酸、2-己烯酸、4-甲基-2-戊烯酸、2-庚烯酸、4-甲基-2-己烯酸、5-甲基-2-己烯酸、4,4-二甲基-2-戊烯酸、4-苯基-2-丁烯酸、桂皮酸、鄰甲基桂皮酸、間甲基桂皮酸、對甲基桂皮酸、2-辛烯酸等不飽和羧酸、及它們的酯、醯胺、酸酐、醯氯等。

上述之中，考慮獲得良好的氣體阻隔性之觀點，前述(B)成分宜為選自於由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及它們的衍生物構成之群組中之至少1種，為選自於由丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸及它們的烷基酯構成之群組中之至少1種更佳，為選自於由丙烯酸、甲基丙烯酸、及它們的烷基酯構成之群組中之至少1種再更佳，為丙烯酸的烷基酯又更佳，為丙烯酸甲酯再更佳。

(B)成分可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0027】

前述(A)成分與前述(B)成分的反應，在使用不飽和羧酸、酯、醯胺作為前述(B)成分時，係藉由在0~100°C之條件下，更佳為在0~70°C之條件下將(A)成分與(B)成分混合，並於100~300°C之條件下，宜於130~250°C之條件下實施麥可(Michael)加成反應及脫水、脫醇、脫胺所為之醯胺基形成反應來實施。

此時，在醯胺基形成反應時，為了使反應完結也可因應需要在反應的最終階段對反應裝置內進行減壓處理。又，也可因應需要使用非反應性的溶劑來進行稀釋。此外也可添加亞磷酸酯類等觸媒作為脫水劑、脫醇劑。

【0028】

另一方面，使用不飽和羧酸的酸酐、醯氯作為前述(B)成分時，係藉由在0~150°C之條件下，宜在0~100°C之條件下混合後，實施麥可加成反應及醯胺基形成反應來實施。此時，在醯胺基形成反應時，為了使反應完結也可因應需要在反應的最終階段對反應裝置內進行減壓處理。又，也可因應需要使用非反應

性的溶劑來進行稀釋。此外也可添加吡啶、甲吡啶、二甲吡啶、三烷基胺等3級胺。

【0029】

利用前述(A)成分與前述(B)成分的反應而形成的醯胺基部位具有高凝聚
力，故使用該(A)成分與(B)成分的反應產物即環氧樹脂硬化劑而形成的樹脂硬化
層具有高氣體阻隔性與良好的黏接性。

【0030】

前述(B)成分相對於前述(A)成分之反應莫耳比[(B)/(A)]宜落在0.3~1.0之範
圍內。上述反應莫耳比若為0.3以上，則在環氧樹脂硬化劑中會生成足夠量的醯
胺基，並展現高等級的氣體阻隔性及黏接性。另一方面，上述反應莫耳比若為
1.0以下之範圍，則和環氧樹脂中的環氧基之反應所必需的胺基量充足，耐熱性
優良，對有機溶劑、水的溶解性亦優良。

得到的環氧樹脂硬化物尤其在考慮高氣體阻隔性、優良的塗膜性能時，前
述(B)成分相對於前述(A)成分之反應莫耳比[(B)/(A)]落在0.6~1.0之範圍內更佳。

【0031】

上述胺系硬化劑也可為前述(A)成分與(B)成分，再和選自於由下述(C)成
分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物的反應產物。

(C)選自於由 R^3 -COOH表示之一價羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1
種， R^3 表示氫原子、也可具有羥基之碳數1~7之烷基或碳數6~12之芳基。

(D)環狀碳酸酯

(E)碳數2~20之單環氧化合物

【0032】

前述(C)成分即 R^3 -COOH表示之一價羧酸及其衍生物係因應需要考慮使環
氧樹脂硬化劑與環氧樹脂的反應性降低並使作業性改善之觀點而使用。

R^3 表示氫原子、也可具有羥基之碳數1~7之烷基或碳數6~12之芳基， R^3 宜為碳數1~3之烷基或苯基。

又， R^3 -COOH表示之一價羧酸的衍生物可列舉例如該羧酸的酯、醯胺、酸酐、醯氯。該羧酸的酯宜為烷基酯，該烷基碳數宜為1~6，為1~3更佳，為1~2再更佳。

前述(C)成分可列舉甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、乳酸、乙醇酸、苯甲酸等一價羧酸及其衍生物。

前述(C)成分可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0033】

前述(D)成分即環狀碳酸酯係考慮使環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂的反應性降低並使作業性改善之觀點，可因應需要而使用，考慮和前述(A)成分的反應性之觀點，宜為六員環以下之環狀碳酸酯。例如可列舉碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸甘油酯、1,2-碳酸仲丁酯、碳酸仲乙烯酯、4-乙基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4-甲氧基甲基-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮等。它們之中，考慮氣體阻隔性的觀點，宜為選自於由碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯及碳酸甘油酯構成之群組中之至少1種。

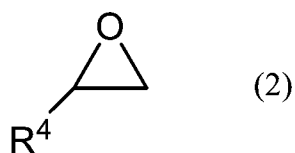
前述(D)成分可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0034】

前述(E)成分即單環氧化合物係碳數2~20之單環氧化合物，考慮使環氧樹脂硬化劑與環氧樹脂的反應性降低並使作業性改善之觀點，可因應需要而使用。考慮氣體阻隔性的觀點，宜為碳數2~10之單環氧化合物，為下式(2)表示之化合物更佳。

【0035】

[化4]



式(2)中， R^4 表示氫原子、碳數1~8之烷基、芳基、或 R^5-O-CH_2- ， R^5 表示苯基或苄基。

前述式(2)表示之單環氧化合物可列舉例如環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、氧化苯乙烯、苯基環氧丙醚、及苄基環氧丙醚等。前述(E)成分可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

【0036】

於上述胺系硬化劑使用前述(C)成分、(D)成分或(E)成分時，可單獨使用選自於由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之任1種化合物，也可組合使用2種以上。

【0037】

另外，上述胺系硬化劑除了前述(A)~(E)成分之外，在不損及本發明之效果的範圍內，也可為更和其它成分反應而成的反應產物。在此所稱其它成分可列舉例如芳香族二羧酸或其衍生物等。

惟，該「其它成分」的使用量宜為構成上述胺系硬化劑之反應成分的合計量之30質量%以下，為10質量%以下更佳，為5質量%以下再更佳。

【0038】

前述(A)成分及(B)成分，再和選自於由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物的反應產物，可將選自於由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物和前述(B)成分合併使用，並使其和多元胺化合物即前述(A)成分進行反應來獲得。該反應可將前述(B)~(E)成分以任意順序添加後再和前述(A)成分進行反應，也可將前述(B)~(E)成分混合後再和前述(A)成分進行反應。

前述(A)成分與前述(C)成分的反應可利用和前述(A)成分與(B)成分的反應同樣的條件來實施。使用前述(C)成分時，可將前述(B)成分及(C)成分混合後再和前述(A)成分進行反應，也可先使前述(A)成分與(B)成分進行反應後再使前述(C)成分進行反應。

另一方面，使用前述(D)成分及/或(E)成分時，宜先使前述(A)成分與(B)成分進行反應後，再使其和前述(D)成分及/或(E)成分進行。

前述(A)成分與前述(D)成分及/或(E)成分的反應係藉由在25~200°C之條件下，將(A)成分與(D)成分及/或(E)成分混合，並於30~180°C之條件下，宜於40~170°C之條件下實施加成反應來實施。又，可因應需要使用甲醇鈉、乙醇鈉、三級丁氧基鉀等觸媒。

上述反應時，為了促進反應，可因應需要使(D)成分及/或(E)成分熔融、或也可利用非反應性之溶劑進行稀釋後使用。

【0039】

上述胺系硬化劑為前述(A)成分及(B)成分，再和選自於由前述(C)成分、(D)成分及(E)成分構成之群組中之至少1種化合物的反應產物時，前述(B)成分相對於前述(A)成分之反應莫耳比 $[(B)/(A)]$ 亦由於和前述同樣的理由，宜落在0.3~1.0的範圍內，落在0.6~1.0之範圍內更佳。另一方面，前述(C)成分、(D)成分及(E)成分相對於前述(A)成分之反應莫耳比 $\{[(C)+(D)+(E)]/(A)\}$ 宜落在0.05~3.1之範圍內，落在0.07~2.5之範圍內更佳，落在0.1~2.0之範圍內再更佳。

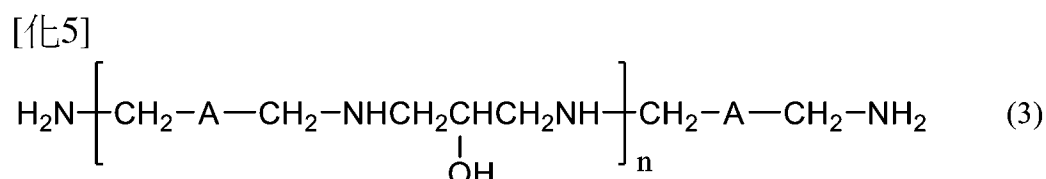
惟，考慮氣體阻隔性及塗覆性的觀點，前述(B)~(E)成分相對於前述(A)成分之反應莫耳比 $\{[(B)+(C)+(D)+(E)]/(A)\}$ 宜落在0.35~2.5之範圍內，落在0.35~2.0之範圍內更佳。

【0040】

(胺系硬化劑(ii))

胺系硬化劑(ii)為環氧氯丙烷與選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種的反應產物。

胺系硬化劑(ii)宜包含下述通式(3)表示之化合物作為主成分。在此所稱「主成分」係指令胺系硬化劑(ii)中之全部構成成分為100質量%時，其含量為50質量%以上之成分。



式(3)中，A為1,3-伸苯基或1,4-伸苯基。n為1~12之數。

A為1,3-伸苯基更佳。

胺系硬化劑(ii)中，上述通式(3)表示之化合物的含量宜為60質量%以上，為70質量%以上更佳，為75質量%以上再更佳，為85質量%以上又更佳。又，上限為100質量%。

考慮獲得作為硬化劑之良好的硬化性能之觀點，上述通式(3)表示之化合物之中，n=1之化合物所佔的比例宜較高。胺系硬化劑(ii)中之上述通式(3)表示之n=1之化合物的含量宜為15質量%以上，為20質量%以上更佳。又，上限為100質量%。

胺系硬化劑(ii)中之上述通式(3)表示之化合物的含量、及上述通式(3)表示之化合物的組成可利用GC分析及凝膠過濾層析(GPC)分析來求得。

【0041】

胺系硬化劑(ii)可藉由使環氧氯丙烷與選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種(以下也稱「原料二胺」)進行加成反應來獲得。

環氧氯丙烷與原料二胺的加成反應可利用公知的方法來實施，該方法並無特別限制，考慮反應效率的觀點，宜在鹼性觸媒的存在下實施。鹼性觸媒宜為

鹼金屬氫氧化物，為選自於由氫氧化鉀及氫氧化鈉構成之群組中之1種以上更佳，為氫氧化鈉再更佳。

【0042】

考慮以高選擇性獲得前述通式(3)表示之化合物中之 $n=1$ 的化合物之觀點，加成反應中的環氧氯丙烷與原料二胺的使用量宜為原料二胺相對於1莫耳之環氧氯丙烷之莫耳比成為1.5~12莫耳之範圍，成為1.5~6.0莫耳更佳，成為1.8~3.0莫耳之範圍再更佳。

【0043】

本發明所使用的環氧樹脂硬化劑也可含有胺系硬化劑以外的硬化劑成分，但考慮獲得高氣體阻隔性之觀點，胺系硬化劑的含量宜較高。考慮獲得高氣體阻隔性之觀點，環氧樹脂硬化劑中之胺系硬化劑的含量宜為50質量%以上，為70質量%以上更佳，為80質量%以上再更佳，為90質量%以上又更佳。又，上限為100質量%。

【0044】

針對環氧樹脂組成物中之環氧樹脂與環氧樹脂硬化劑的摻合比例，為通常利用環氧樹脂與環氧樹脂硬化劑的反應來製作環氧樹脂反應產物時的標準摻合範圍即可。具體而言，環氧樹脂硬化劑中之活性胺氫數相對於環氧樹脂中之環氧基數的比(環氧樹脂硬化劑中之活性胺氫數/環氧樹脂中之環氧基數)宜落在0.2~12.0之範圍內。為0.4~10.0更佳，為0.6~8.0再更佳，為超過1.0且5.0以下又更佳，為1.1~3.5之範圍再更佳。

【0045】

<酸性化合物>

本發明之環氧樹脂組成物所使用的酸性化合物若為具有質子釋放性基的酸性化合物，則無特別限制。該酸性化合物可列舉例如選自於由磺酸化合物、羧酸

化合物、及磷酸化合物構成之群組中之至少1種。這些酸性化合物為有機酸、無機酸中之任一者皆可，但宜為有機酸，為選自於由磺酸化合物及羧酸化合物構成之群組中之至少1種更佳，為羧酸化合物再更佳。又，上述酸性化合物也可為水合物。

【0046】

酸性化合物的酸價宜為120~1,300mgKOH/g，為150~800mgKOH/g更佳，為200~650mgKOH/g再更佳。考慮維持得到的硬化物之高氣體阻隔性的觀點，環氧樹脂組成物中之酸性化合物的含量宜較少。考慮該觀點，酸性化合物的酸價若為120mgKOH/g以上，則可減少黏接性改善所必需的酸性化合物的使用量，此外，在得到的硬化物中更容易維持高氣體阻隔性。又，酸性化合物的酸價若為1,300mgKOH/g以下，則可抑制酸性化合物的揮發等，環氧樹脂組成物的製備會變得容易。

又，考慮和環氧樹脂組成物中之胺的混溶性之觀點，酸性化合物宜為1價酸。

【0047】

此外，就將環氧樹脂組成物適用於醫藥品、食品等氣體阻隔性包裝材料之觀點，本發明所使用的酸性化合物宜為選自於由對甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、乳酸、水楊酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、及磷酸構成之群組中之至少1種。

考慮使得到的硬化物之對無機物之黏接性改善，且維持高氣體阻隔性之觀點，酸性化合物為選自於由對甲苯磺酸、乳酸、及水楊酸構成之群組中之至少1種更佳，就安全性高的觀點，為乳酸再更佳。

【0048】

若環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)成為0.10~3.0之範圍，則本發明之環氧樹脂組成物中之酸性化合物的含量並無特別限制，相對於環氧樹脂組成物中之酸性化合物以外的

非揮發成分100質量份，宜為20~120質量份，為25~120質量份更佳，為30~120質量份再更佳，為35~100質量份又更佳，為40~100質量份再更佳，為50~90質量份又更佳。酸性化合物的含量若為上述範圍，則可使得到的硬化物之對無機物之黏接性改善。此外，酸性化合物的含量若相對於環氧樹脂組成物中之酸性化合物以外的非揮發成分100質量份為120質量份以下，則可維持高氣體阻隔性。又，和環氧樹脂組成物的混合更容易，還可抑制酸性化合物的溶出等。

【0049】

<非球狀無機粒子>

本發明之環氧樹脂組成物可更含有非球狀無機粒子。藉由在本發明之環氧樹脂組成物含有非球狀無機粒子，在使用於後述氣體阻隔性薄膜之樹脂硬化層的形成時，可獲得黏連抑制效果，且還可使氣體阻隔性薄膜的氣體阻隔性及耐彎曲性改善。

非球狀無機粒子的形狀若為球狀(大致為真圓球狀)以外的三維形狀即可，例如可列舉板狀、鱗片狀、柱狀、鏈狀、纖維狀等。板狀、鱗片狀無機粒子也可多數疊層而成為層狀。它們之中，考慮氣體阻隔性及耐彎曲性改善的觀點，宜為板狀、鱗片狀、柱狀、或鏈狀之無機粒子，為板狀、鱗片狀、或柱狀之無機粒子更佳，為板狀或鱗片狀之無機粒子再更佳。

【0050】

構成非球狀無機粒子之無機物可列舉二氧化矽、氧化鋁、雲母(mica)、滑石(talc)、鋁、膨潤土(bentonite)、綠土(smectite)等。它們之中，考慮使氣體阻隔性及耐彎曲性改善的觀點，宜為選自於由二氧化矽、氧化鋁、及雲母構成之群組中之至少1種，為選自於由二氧化矽及氧化鋁構成之群組中之至少1種更佳。

上述非球狀無機粒子為了提高對環氧樹脂組成物的分散性、使硬化物之透明性改善，也可因應需要施加表面處理。其中，非球狀無機粒子宜經有機系材

料塗佈，考慮使氣體阻隔性及耐彎曲性、透明性改善的觀點，為經有機系材料塗佈之選自於由二氧化矽及氧化鋁構成之群組中之至少1種更佳。考慮氣體阻隔性及耐彎曲性改善的觀點，為經有機系材料塗佈之二氧化矽再更佳，考慮透明性的觀點，為經有機系材料塗佈之氧化鋁再更佳。

【0051】

非球狀無機粒子的平均粒徑宜為1~2,000nm，為1~1,500nm更佳，為1~1,000nm再更佳，為1~800nm又更佳，為1~500nm再更佳，為5~300nm又更佳，為5~200nm再更佳，為5~100nm又更佳，為8~70nm之範圍再更佳。該平均粒徑若為1nm以上，則無機粒子的製備較容易，若為2,000nm以下，則氣體阻隔性、耐彎曲性、及透明性均為良好。另外，該平均粒徑為一次粒子的平均粒徑。

【0052】

非球狀無機粒子為板狀、鱗片狀、柱狀、或纖維狀時，非球狀無機粒子的縱橫比宜為2~700，為3~500更佳。該縱橫比為2以上的話，容易展現良好的氣體阻隔性。非球狀無機粒子的平均粒徑及縱橫比例如使用掃描式電子顯微鏡(SEM)或穿透式電子顯微鏡(TEM)進行觀察，並由3個位置以上之測定值的平均求得。另外，針對存在樹脂硬化層中之非球狀無機粒子的平均粒徑及縱橫比，例如可藉由將具有樹脂硬化層之氣體阻隔性薄膜以環氧樹脂包埋後，使用離子研磨裝置實施薄膜剖面之離子研磨來製作剖面觀察用樣本，再利用和上述同樣的方法觀察得到的樣本之樹脂硬化層部分的剖面，並進行測定來求得。

非球狀無機粒子的平均粒徑未達100nm，而不易利用上述方法所為之平均粒徑的測定時，該平均粒徑也可利用例如BET法進行測定。

【0053】

非球狀無機粒子的製造方法並無特別限制，可使用公知的方法。

考慮非球狀無機粒子之製備容易性、對環氧樹脂組成物之摻合容易性以及分散性的觀點，本發明宜製備非球狀無機粒子之分散液，並將該分散液摻合到環氧樹脂組成物中。非球狀無機粒子分散液的分散介質並無特別限制，可使用水或有機溶劑均可。有機溶劑考慮非球狀無機粒子的分散性之觀點，宜為極性溶劑，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-丙氧基-2-丙醇等質子性極性溶劑；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮等非質子性極性溶劑等。

考慮非球狀無機粒子的分散性之觀點，分散介質宜為選自於由水及質子性極性溶劑構成之群組中之至少1種，考慮粒子的分散性、以及分散液與環氧樹脂組成物的混溶性之觀點，為質子性極性溶劑更佳，為選自於由甲醇、乙醇、1-丙醇、及2-丙醇構成之群組中之至少1種再更佳。

【0054】

使用非球狀無機粒子時，環氧樹脂組成物中之非球狀無機粒子的含量相對於前述環氧樹脂及前述環氧樹脂硬化劑的合計量100質量份，宜為0.5~10.0質量份，為1.0~8.0質量份更佳，為1.5~7.5質量份再更佳，為3.0~7.0質量份又更佳。環氧樹脂組成物中之非球狀無機粒子的含量若相對於環氧樹脂及前述環氧樹脂硬化劑之合計量100質量份為0.5質量份以上，則使用其而得的氣體阻隔性薄膜之氣體阻隔性及耐彎曲性改善效果良好。又，該含量為10.0質量份以下的話，得到的氣體阻隔性薄膜之透明性亦良好。

【0055】

環氧樹脂組成物中，在不損及本發明之效果的範圍內，也可因應需要摻合熱硬化性樹脂、濕潤劑、賦黏劑、偶聯劑、消泡劑、硬化促進劑、防鏽添加劑、顏料、氧捕捉劑等添加劑。

上述添加劑之中，就偶聯劑而言可列舉矽烷偶聯劑、鈦酸酯系偶聯劑、鋁酸酯系偶聯劑等，考慮得到的硬化物之對無機薄膜層的黏接性改善之觀點，宜為矽烷偶聯劑。

矽烷偶聯劑可列舉例如：具有乙烯基之矽烷偶聯劑、具有胺基之矽烷偶聯劑、具有環氧基之矽烷偶聯劑、具有(甲基)丙烯酸基之矽烷偶聯劑、具有巰基之矽烷偶聯劑等。它們之中，考慮得到的硬化物之對無機薄膜層的黏接性之觀點，宜為選自於由具有胺基之矽烷偶聯劑及具有環氧基之矽烷偶聯劑構成之群組中之至少1種。

具有胺基之矽烷偶聯劑可列舉：3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷等，它們可使用1種或可組合使用2種以上。

具有環氧基之矽烷偶聯劑可列舉：3-環氧丙基氧丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧丙基三乙氧基矽烷、3-環氧丙基氧丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙基氧丙基甲基二乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等，它們可使用1種或可組合使用2種以上。

另外使用具有胺基之矽烷偶聯劑時，該胺基亦包含於「環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量」的計算中。

【0056】

環氧樹脂組成物中之上述添加劑的合計含量相對於環氧樹脂及環氧樹脂硬化劑的合計量100質量份，宜為20.0質量份以下，為0.001~15.0質量份更佳。

【0057】

考慮獲得本發明之效果的觀點，環氧樹脂組成物的固體成分中之環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑、及酸性化合物的合計含量宜為60質量%以上，為70質量%以上更佳，為80質量%以上再更佳，為85質量%以上又更佳，上限為100質量%。

「環氧樹脂組成物的固體成分」意指去除環氧樹脂組成物中的水及有機溶劑後的成分。

環氧樹脂組成物所使用的有機溶劑宜為非反應性溶劑。其具體例除了可使用例示作為非球狀無機粒子之分散液所使用的分散介質之極性溶劑之外，還可使用乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基異丁基酮、甲苯等。

【0058】

<環氧樹脂組成物之製備>

環氧樹脂組成物可藉由分別以預定量摻合例如環氧樹脂、環氧樹脂硬化劑、酸性化合物、及可因應需要使用之非球狀無機粒子的分散液、其它添加劑以及溶劑後，使用公知的方法及裝置進行攪拌、混合來製備。

混合各成分的順序並無特別限制，但使用非球狀無機粒子時，為了使環氧樹脂組成物中的非球狀無機粒子之分散性良好，宜首先混合非球狀無機粒子之分散液與溶劑成分，然後按順序添加環氧樹脂硬化劑或其溶液、環氧樹脂、以及酸性化合物並混合。原因係藉由將含有非球狀無機粒子之液體中的固體成分濃度從低的狀態緩緩地調高，而使非球狀無機粒子的分散性維持在良好的狀態。

【0059】

本發明之環氧樹脂組成物的硬化物，其氣體阻隔性優良，對氧化鋁等無機物之黏接性良好。例如由該硬化物構成的樹脂硬化層可製成具有優良的氣體阻隔性之氣體阻隔層而發揮功能。因此，本發明之環氧樹脂組成物除了適於後述氣體阻隔性薄膜及疊層體之外，還適於氣體阻隔性包裝材、氣體阻隔性黏接劑等。

使本發明之環氧樹脂組成物硬化來形成該硬化物之方法並無特別限制，可使用公知的方法。針對其一種實施形態，係於氣體阻隔性薄膜之製造方法中進行說明。

【0060】

[氣體阻隔性薄膜]

本發明之氣體阻隔性薄膜特徵為具有：至少單面係由無機物構成的基材(以下也簡稱為「基材」)、及作為前述環氧樹脂組成物的硬化物之樹脂硬化層(以下也簡稱為「樹脂硬化層」)。

本發明之氣體阻隔性薄膜為氣體阻隔性高，且基材之由無機物構成的面與樹脂硬化層的層間黏接性高之薄膜。該氣體阻隔性薄膜只要具有基材與至少1層樹脂硬化層即可，宜在基材之無機物側的面具有樹脂硬化層。以下，針對構成本發明之氣體阻隔性薄膜的材料進行說明。

【0061】

<基材>

構成本發明之氣體阻隔性薄膜之基材若為至少單面係由無機物構成者即可。就該無機物而言，考慮氣體阻隔性的觀點，可列舉矽、鋁、鎂、鈣、鋅、錫、鎳、鈦、鋯、碳、或它們的氧化物、碳化物、氮化物、氧氮化物等，為選自於由矽氧化物(二氧化矽)、鋁、及鋁氧化物(氧化鋁)構成之群組中之至少1種更佳，考慮本發明之效果的有效性之觀點，為鋁氧化物(氧化鋁)再更佳。

就該基材而言，可列舉例如鋁箔等金屬箔、及於基礎薄膜之至少其中一面具有無機薄膜層之薄膜等。

於基礎薄膜之至少其中一面具有無機薄膜層之薄膜只要具有至少1層無機薄膜層即可，也可具有2層以上，考慮氣體阻隔性薄膜的耐彎曲性、生產性之觀點，該薄膜宜僅於基礎薄膜之單面具有無機薄膜層。

【0062】**(基礎薄膜)**

上述基礎薄膜宜為透明塑膠薄膜。例如可列舉：低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、直鏈狀低密度聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴系薄膜；聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯等聚酯系薄膜；尼龍6、尼龍6,6、聚間二甲苯己二醯胺(N-MXD6)等聚醯胺系薄膜；聚醯亞胺系薄膜；聚乳酸等生物降解性薄膜；聚丙烯腈系薄膜；聚(甲基)丙烯酸系薄膜；聚苯乙烯系薄膜；聚碳酸酯系薄膜；乙烯-乙酸乙烯酯共聚物皂化物(EVOH)系薄膜、聚乙烯醇系薄膜等。它們之中，考慮透明性、強度及耐熱性之觀點，基礎薄膜宜為選自於由聚烯烴系薄膜、聚酯系薄膜、聚醯胺系薄膜、及聚醯亞胺系薄膜構成之群組中之薄膜，為聚酯系薄膜更佳，為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜再更佳。

上述薄膜也可為經單軸或雙軸方向延伸者。

【0063】**(無機薄膜層)**

無機薄膜層係為了對氣體阻隔性薄膜賦予氣體阻隔性而設置，即使厚度薄仍可展現高氣體阻隔性。無機薄膜層可列舉由金屬箔構成者、利用蒸鍍法形成者等，考慮獲得高透明性之觀點，宜為利用蒸鍍法形成之無機蒸鍍層。

構成無機薄膜層之無機物若為在基礎薄膜上能形成氣體阻隔性薄膜之無機物，則無特別限制，可列舉前述矽、鋁、鎂、鈣、鋅、錫、鎳、鈦、銦、碳、或它們的氧化物、碳化物、氮化物、氧氮化物等。它們之中，考慮氣體阻隔性之觀點，宜為選自於由矽氧化物(二氧化矽)、鋁、及鋁氧化物(氧化鋁)構成之群組中之至少1種，考慮形成氣體阻隔性及透明性高之薄膜的觀點，為選自於由矽氧化物及鋁氧化物構成之群組中之至少1種更佳，考慮氣體阻隔性之觀點，為矽氧化物再更佳。另一方面，即使對於由習知不易展現黏接性之鋁氧化物構成的

無機薄膜層，本發明之作為環氧樹脂組成物的硬化物之樹脂硬化層仍會展現良好的黏接性。因此，考慮本發明之效果的有效性之觀點，構成無機薄膜層之無機物宜為鋁氧化物。上述無機物可單獨使用1種，也可組合使用2種以上。

考慮獲得高氣體阻隔性之觀點，無機薄膜層的厚度宜為5nm以上。又，考慮透明性及耐彎曲性之觀點，宜為100nm以下，為50nm以下更佳。上述厚度係相當於每1層無機薄膜層之厚度。

【0064】

無機薄膜層的形成方法並無特別限制，例如就蒸鍍法而言，可列舉真空蒸鍍法、濺鍍法，離子鍍敷法等物理氣相沉積法；或電漿化學氣相沉積法、熱化學氣相沉積法、光化學氣相沉積法等化學氣相沉積法等公知的蒸鍍法。又，也可將鋁等金屬箔和基礎薄膜貼合來形成無機薄膜層。

【0065】

基材的厚度可因應用途而適當地選擇，並無特別限制，考慮氣體阻隔性、強度的觀點，宜為5~300 μm ，為5~100 μm 更佳，為8~50 μm 再更佳，為10~40 μm 又更佳。

【0066】

<樹脂硬化層>

本發明之氣體阻隔性薄膜中的樹脂硬化層為上述環氧樹脂組成物的硬化物。環氧樹脂組成物的硬化方法並無特別限制，係在足以獲得該硬化物之環氧樹脂組成物的濃度及溫度下，利用公知的方法實施。硬化溫度可在例如10~140 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍內選擇。

【0067】

考慮氣體阻隔性及耐彎曲性的觀點，樹脂硬化層的厚度宜為0.1 μm 以上，為0.2 μm 以上更佳，為0.5 μm 以上再更佳。又，考慮對無機物之黏接性的觀點、抑

制乾燥不足的觀點、及氣體阻隔性薄膜之透明性的觀點，宜為20 μm 以下，為10 μm 以下更佳，為8.0 μm 以下再更佳，為5.0 μm 以下又更佳，為3.5 μm 以下再更佳，為2.0 μm 以下又更佳，為1.0 μm 以下再更佳。上述厚度係相當於每1層樹脂硬化層的厚度。

【0068】

<氣體阻隔性薄膜的層構成>

本發明之氣體阻隔性薄膜若為具有前述基材與至少1層前述樹脂硬化層之構成即可。考慮獲得本發明之效果的觀點，本發明之氣體阻隔性薄膜宜為僅基材之單面係由無機物構成，且僅具有1層前述樹脂硬化層之構成。又，前述基材之由無機物構成的面與前述樹脂硬化層宜為相鄰。

例如可列舉圖1之構成作為氣體阻隔性薄膜之理想的層構成。圖1係表示本發明之氣體阻隔性薄膜之一實施形態的剖面示意圖，氣體阻隔性薄膜100係於基礎薄膜11之單面具有無機薄膜層12之基材1、及於該無機薄膜層12側之面設置有樹脂硬化層2之構成。於圖1中，無機薄膜層12與樹脂硬化層2相鄰。又，如圖1所示，本發明之氣體阻隔性薄膜宜不具有基材以外的薄膜。

惟，本發明之氣體阻隔性薄膜不限於圖1的層構成，例如也可具有2層以上之樹脂硬化層。又，例如也可為在圖1之氣體阻隔性薄膜中，於基材1與樹脂硬化層2之間、或於樹脂硬化層2之頂面(不和基材1相鄰之面)側具有底漆層、保護層等之構成。

【0069】

<氣體阻隔性薄膜之製造方法>

本發明之氣體阻隔性薄膜之製造方法並無特別限制，可使用公知的方法。例如圖1之構成的氣體阻隔性薄膜之製造方法可列舉：於基礎薄膜之單面形成有無機薄膜層之基材的無機薄膜層側之面，以成為期望的厚度之方式塗佈樹脂硬

化層形成用之前述環氧樹脂組成物，然後使環氧樹脂組成物硬化來形成樹脂硬化層之方法。

塗佈環氧樹脂組成物時的塗佈方法可列舉例如：棒塗、繞線棒塗佈、氣刀塗佈、凹版塗佈、反向凹版塗佈、微凹版塗佈、微反向凹版塗佈、口模塗佈、狹縫口模塗佈、真空口模塗佈、浸塗、旋塗、輥塗、噴塗、刷塗等。它們之中，宜為棒塗、輥塗或噴塗，工業上宜為凹版塗佈、反向凹版塗佈、微凹版塗佈、或微反向凹版塗佈。

塗佈環氧樹脂組成物後，會因應需要實施使溶劑揮發之步驟(乾燥步驟)。乾燥步驟中的條件可適當地選擇，例如能以乾燥溫度 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、乾燥時間 $5\sim 180$ 秒之條件來實施。

實施乾燥步驟後，使環氧樹脂組成物硬化來形成樹脂硬化層。硬化溫度例如可選自 $10\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之範圍內，宜為 $10\sim 80^{\circ}\text{C}$ 之範圍。又，硬化時間例如可選自 $0.5\sim 200$ 小時之範圍內，宜為 $2\sim 100$ 小時之範圍。

【0070】

<氣體阻隔性薄膜之特性>

本發明之氣體阻隔性薄膜具有優良的氣體阻隔性。例如，氣體阻隔性薄膜在 23°C 、相對濕度60%的透氧率，也會取決所使用的基材之阻隔性而不同，但宜為 $2\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下，為 $1.5\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下更佳，為 $1\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下再更佳。

氣體阻隔性薄膜的透氧率具體可利用實施例所記載之方法求得。

【0071】

[疊層體]

本發明之疊層體係具有前述本發明之氣體阻隔性薄膜、及熱塑性樹脂層者。其理想構成可列舉例如：於本發明之氣體阻隔性薄膜中的樹脂硬化層側之

面(圖1之氣體阻隔性薄膜100中的樹脂硬化層2側之面(頂面))、或於其相反面(圖1之氣體阻隔性薄膜100中的基礎薄膜11側之面(底面))疊層有熱塑性樹脂層的構成。

該疊層體也可在氣體阻隔性薄膜與熱塑性樹脂層之間更疊層底漆層、印墨層、黏接劑層、表面保護層、蒸鍍層等任意之層。又，本發明之疊層體也可分別具有2層以上之本發明之氣體阻隔性薄膜、及熱塑性樹脂層。

【0072】

熱塑性樹脂層宜使用熱塑性樹脂薄膜。該熱塑性樹脂薄膜宜為前述構成基材之基礎薄膜中所例示之透明塑膠薄膜。熱塑性樹脂薄膜的表面也可施加火焰處理、電暈放電處理等表面處理。又，亦可使用含有紫外線吸收劑、著色劑等之薄膜、或於表面具有底漆層、印墨層、表面保護層、蒸鍍層等之薄膜作為熱塑性樹脂薄膜。

熱塑性樹脂層的厚度宜為10~300 μm ，為10~100 μm 更佳。

【0073】

本發明之疊層體之理想的層構成可列舉例如：前述氣體阻隔性薄膜與熱塑性樹脂薄膜直接疊層而成的構成、或前述氣體阻隔性薄膜與熱塑性樹脂薄膜介隔黏接劑層疊層而成的構成等。

氣體阻隔性薄膜與熱塑性樹脂薄膜直接疊層而成的構成可列舉介隔由環氧樹脂組成物構成的樹脂硬化層而將構成氣體阻隔性薄膜之基材與熱塑性樹脂薄膜疊層而成的構成(圖2)。圖2係表示本發明之疊層體之一實施形態的剖面示意圖。於圖2中，疊層體200係介隔樹脂硬化層2而使基材1與熱塑性樹脂薄膜3相向疊層而成者，係按順序疊層由基礎薄膜11及無機薄膜層12構成的基材1、樹脂硬化層2、及熱塑性樹脂薄膜3而成的構成。

另一方面，為氣體阻隔性薄膜與熱塑性樹脂薄膜介隔黏接劑層疊層而成的構成時，宜使氣體阻隔性薄膜中的樹脂硬化層側之面與熱塑性樹脂薄膜相向疊層。此時，疊層體的層構成成為如圖3所示之構成。圖3係表示本發明之疊層體之一實施形態的剖面示意圖。於圖3中，疊層體300係使氣體阻隔性薄膜100中的樹脂硬化層2側之面與熱塑性樹脂薄膜3相向並介隔黏接劑層4疊層而成者，係按順序疊層由基礎薄膜11及無機薄膜層12構成的基材1、樹脂硬化層2、黏接劑層4、及熱塑性樹脂薄膜3而成的構成。

【0074】

針對疊層體之製造方法並無特別限制。例如，氣體阻隔性薄膜與熱塑性樹脂薄膜直接疊層而成的疊層體之製造方法可列舉：於構成氣體阻隔性薄膜的基材之由無機物構成的面塗佈前述環氧樹脂組成物後，立刻於該塗佈面利用夾輥等貼合熱塑性樹脂薄膜，然後利用前述方法使環氧樹脂組成物硬化之方法。此時，構成樹脂硬化層之環氧樹脂組成物會發揮作為黏接劑層的作用，該黏接劑層係使氣體阻隔性薄膜中的基材與上述熱塑性樹脂薄膜黏接。

氣體阻隔性薄膜與熱塑性樹脂薄膜介隔黏接劑層疊層而成的疊層體之製造方法可列舉：於利用前述方法製得的氣體阻隔性薄膜之單面、或於熱塑性樹脂薄膜之單面塗佈構成黏接劑層之黏接劑，然後貼附另一片薄膜並進行疊層之方法。

構成黏接劑層之黏接劑可使用胺甲酸酯系黏接劑、丙烯酸系黏接劑、環氧系黏接劑等公知的黏接劑。又，黏接劑層的厚度並無特別限制，考慮兼具黏接性與透明性之觀點，宜為0.1~30 μm ，為1~20 μm 更佳，為2~20 μm 再更佳。

【0075】

<用途>

本發明之氣體阻隔性薄膜及疊層體由於氣體阻隔性及耐彎曲性優良，故適於用以保護食品、醫藥品、化粧品、精密電子零件等之包裝材料用途。使用作為包裝材料時，可直接使用本發明之氣體阻隔性薄膜及疊層體作為包裝材料，也可更疊層其它層、薄膜來使用。

[實施例]

【0076】

然後，利用實施例具體地說明本發明。惟，本發明不受這些實施例任何限制。

本實施例中的測定及評價係利用下列方法實施。

【0077】

<環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)>

分別計算各例之環氧樹脂組成物所使用的環氧樹脂之鹼性氮的當量A1(g/當量)、環氧樹脂硬化劑之鹼性氮的當量A2(g/當量)、及酸性化合物之酸基的當量A3(g/當量)。然後，由摻合到環氧樹脂組成物之環氧樹脂的摻合量B1(g)、環氧樹脂硬化劑的摻合量B2(g)、及酸性化合物的摻合量B3(g)，算出 $(B1/A1+B2/A2)$ 除以 $(B3/A3)$ 而得的值，並令該值為莫耳當量比(鹼性氮/酸基)。另外，環氧樹脂硬化劑之鹼性氮的當量A2之計算亦包含來自環氧樹脂硬化劑溶液中之添加劑等之鹼性氮。

環氧樹脂之鹼性氮的當量A1(g/當量)及環氧樹脂硬化劑之鹼性氮的當量A2(g/當量)係利用電位差滴定裝置(京都電子工業(股)製「AT-610」)，樣本的稀釋溶劑使用乙酸，滴定溶劑使用0.1N過氯酸/乙酸溶液，求得全胺價(mgKOH/g)，並由該胺價算出鹼性氮的當量。計算式係利用鹼性氮的當量(g/當量) $=1 \div (\text{全胺價} \times 10^{-3} \div 56.11)$ 來計算。

【0078】

<pH>

使用可攜式pH計(堀場製作所(股)製「D-72LAB」)測定25°C的pH。電極使用低電氣傳導率水/非水溶劑用pH電極(堀場製作所(股)製「6377-10D」)。

【0079】

<樹脂硬化層之厚度>

使用多層膜厚測定裝置(GUNZE(股)製「DC-8200」)進行測定。

【0080】

<透氧率(cc/m²·day·atm)>

針對各例使用的基材、及各例得到的氣體阻隔性薄膜，使用透氧率測定裝置(ModernControls公司製「OX-TRAN2/21」)，於23°C、相對濕度60%之條件下測定透氧率。

【0081】

<剝離強度(g/15mm)>

依循JIS K6854-3：1999所指定的方法，利用T型剝離試驗以300mm/min之剝離速度測定剝離強度。

【0082】

製造例1(環氧樹脂硬化劑溶液A之製備)

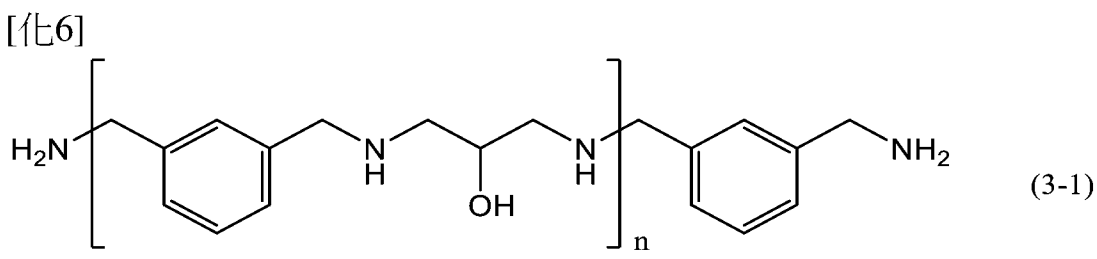
於反應容器中進料1mol之間苯二甲胺(MXDA)。於氮氣流下昇溫至60°C，歷時1小時滴加0.93mol之丙烯酸甲酯。邊餾去生成的甲醇邊昇溫至165°C，於165°C保持2.5小時，藉此獲得胺系硬化劑。於其中歷時1.5小時滴加甲醇，再添加作為矽烷偶聯劑之3-胺基丙基三乙氧基矽烷(信越化學工業(股)製「KBE-903」)，獲得胺系硬化劑為62.2質量%、3-胺基丙基三乙氧基矽烷為2.8質量%、甲醇為35質

量%的環氧樹脂硬化劑溶液A。環氧樹脂硬化劑溶液A之鹼性氮的當量(以非揮發成分換算)為172g/當量。

【0083】

製造例2(環氧樹脂硬化劑溶液B之製備)

將作為環氧氯丙烷與MXDA的反應產物之胺系硬化劑「Gaskamine 328」(三菱瓦斯化學(股)製，MXDA含量：26.7質量%，下式(3-1)表示之化合物的含量：73.3質量%(n為1~12之數，n=1之化合物的含量為20.9質量%)，AHEW：55)溶解於甲醇，使固體成分濃度成為10質量%，獲得環氧樹脂硬化劑B。環氧樹脂硬化劑溶液B之鹼性氮的當量(以非揮發成分換算)為84g/當量。



【0084】

實施例1

(環氧樹脂組成物之製備)

添加作為稀釋溶劑之甲醇33.2g、乙酸乙酯4.84g、已施加有機系塗佈之板狀氧化鋁粒子的分散液(川研精密化學(股)製「KOS-A2EOK5-10」，乙醇分散液，固體成分濃度：10質量%，氧化鋁粒子之平均一次粒徑：20nm)1.49g並充分攪拌。然後，添加3.18g之製造例1得到的環氧樹脂硬化劑溶液A並進行攪拌。於此添加作為環氧樹脂之具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)1g(環氧樹脂硬化劑中之活性胺氮數/環氧樹脂中之環氧基數=1.2)、及作為酸性化合物之對甲苯磺酸一水合物(酸價294mgKOH/g)1.28g

並進行攪拌，製得環氧樹脂組成物。對甲苯磺酸一水合物相對於環氧樹脂組成物中之對甲苯磺酸一水合物以外的非揮發成分100質量份之摻含量為40質量份。

(氣體阻隔性薄膜及疊層體之製作、評價)

使用3號塗佈棒將得到的環氧樹脂組成物塗佈在已於PET之單面蒸鍍有鋁氧化物(氧化鋁)之氧化鋁蒸鍍PET(東麗薄膜加工(股)製「Barrialex1011HG(無塗層)」，厚度：12 μm ，透氧率：2.2cc/(m²·day·atm))的氧化鋁蒸鍍面。將該環氧樹脂組成物以120°C加熱60秒使其乾燥(乾燥後的厚度：約0.5 μm)，再以40°C加熱2天使其硬化，製得由基材與樹脂硬化層構成的氣體阻隔性薄膜。

於該樹脂硬化層側之面，使用12號塗佈棒塗佈胺甲酸酯黏接劑(Toyo-Morton(股)製「TOMOFLEX AD-502」)，以80°C使其乾燥10秒來形成黏接劑層(乾燥後的厚度：約3 μm)。胺甲酸酯黏接劑使用於15g之主劑之AD-502添加1.05g之硬化劑之CAT-RT85與16.9g之溶劑之乙酸乙酯，並充分攪拌而製得者。於其上利用夾輥貼合厚度50 μm 之聚丙烯薄膜(東洋紡(股)製「P1146」)，以40°C加熱2天，獲得圖3之構成的疊層體。

使用該疊層體，利用前述方法測定剝離強度。結果如表1所示。

【0085】

實施例2

將實施例1中甲醇的摻含量變更為35.9g、對甲苯磺酸一水合物的摻含量變更為1.60g，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0086】

實施例3

將實施例1中甲醇的摻含量變更為41.9g、對甲苯磺酸一水合物的摻含量變更為2.24g，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0087】

比較例1

將實施例1中甲醇的摻含量調整為21.6g，且不摻合對甲苯磺酸一水合物，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0088】

比較例2

將實施例1中甲醇的摻含量變更為24.4g、對甲苯磺酸一水合物的摻含量變更為0.32g，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0089】

比較例3

將實施例1中甲醇的摻含量變更為27.4g、對甲苯磺酸一水合物的摻含量變更為0.64g，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0090】

比較例4

將實施例1中甲醇的摻含量變更為30.2g、對甲苯磺酸一水合物的摻含量變更為0.96g，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0091】

實施例4

將實施例1中作為酸性化合物之對甲苯磺酸一水合物替換成摻合乳酸(LA，酸價622mgKOH/g)水溶液(武藏野化學研究所(股)製「乳酸90F」，固體成分濃度：90質量%)1.28g(有效成分為1.15g)，並將甲醇的摻合量變更為29.5g，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0092】

實施例5

將實施例4中甲醇的摻合量變更為32.0g、乳酸水溶液的摻合量變更為1.60g，除此之外，以和實施例4同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0093】

實施例6

將實施例4中甲醇的摻合量變更為36.9g、乳酸水溶液的摻合量變更為1.93g，除此之外，以和實施例4同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0094】

實施例7

將實施例4中甲醇的摻合量變更為41.9g、乳酸水溶液的摻合量變更為2.57g，除此之外，以和實施例4同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0095】

實施例8

將實施例4中甲醇的摻含量變更為47.4g、乳酸水溶液的摻含量變更為3.20g，除此之外，以和實施例4同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0096】

比較例5

將實施例4中甲醇的摻含量變更為41.9g、乳酸水溶液的摻含量變更為0.32g，除此之外，以和實施例4同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0097】

實施例9

將實施例1中作為酸性化合物之對甲苯磺酸一水合物替換成摻合水楊酸(SA，酸價406mgKOH/g)1.92g，並將甲醇的摻含量變更為38.9g，除此之外，以和實施例1同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0098】

實施例10

將實施例9中甲醇的摻含量變更為44.4g、水楊酸的摻含量變更為2.56g，除此之外，以和實施例9同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0099】

實施例11

將實施例9中甲醇的摻含量變更為50.4g、水楊酸的摻含量變更為3.20g，除此之外，以和實施例9同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0100】

比較例6

將實施例9中甲醇的摻含量變更為24.4g、水楊酸的摻含量變更為0.32g，除此之外，以和實施例9同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

另外，於實施例1~11及比較例2~6，亦將相對於比較例1的剝離強度改善率表示於表1。

【0101】

實施例12

(環氧樹脂組成物之製備)

於作為稀釋溶劑之甲醇8.9g中添加6.6g之製造例2得到的環氧樹脂硬化劑溶液B並進行攪拌。於其中添加作為環氧樹脂之具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)0.99g(環氧樹脂硬化劑中之活性胺氫數/環氧樹脂中之環氧基數=1.2)、及作為酸性化合物之乳酸(LA)水溶液(武藏野化學研究所(股)製「乳酸90F」，固體成分濃度：90質量%)0.99g(有效成分為0.89g)並進行攪拌，製得環氧樹脂組成物。

(氣體阻隔性薄膜及疊層體之製作、評價)

使用如上述般製得的環氧樹脂組成物，除此之外，以和實施例1同樣的方法製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0102】

實施例13~14、比較例7~9

將實施例12中乳酸水溶液的摻含量變更為使乳酸之有效成分成為表1所示之量，除此之外，以和實施例12同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

另外，於實施例12~14及比較例8~9，亦將相對於比較例7的剝離強度改善率表示於表1。

【0103】

實施例15

將實施例4中甲醇的摻含量變更為28.9g、環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)的摻含量變更為0.4g(環氧樹脂硬化劑中之活性胺氫數/環氧樹脂中之環氧基數=3.0)、乳酸水溶液的摻含量變更為1.57g(有效成分為1.41g)，除此之外，以和實施例4同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0104】

實施例16

將實施例15中甲醇的摻含量變更為32.9g、乳酸水溶液的摻含量變更為2.08g，除此之外，以和實施例15同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0105】

實施例17

將實施例15中甲醇的摻含量變更為37.1g、乳酸水溶液的摻含量變更為2.61g，除此之外，以和實施例15同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0106】

比較例10

將實施例15中甲醇的摻含量調整為16.2g，且不摻合乳酸水溶液，除此之外，以和實施例15同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

【0107】

比較例11

將實施例15中甲醇的摻合量變更為18.4g、乳酸水溶液的摻合量變更為0.26g，除此之外，以和實施例15同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表1所示。

另外，於實施例15~17及比較例11，亦將相對於比較例10的剝離強度改善率表示於表1。

【0108】

[表1]

	基材	環氧樹脂組成物									氣體阻隔性薄膜之評價		
		環氧樹脂	環氧樹脂硬化劑溶液	硬化劑中之活性胺基數/環氧樹脂中之環氧基數	酸性化合物		板狀氧化鋁粒子 質量份*2)	矽烷偶聯劑 質量份*2)	pH	莫耳當量比(鹼性氮/酸基)	剝離強度 g/15mm	剝離強度改善率*3) %	透氧率*4) cc/(m ² ·day·atm)
					種類	質量份*1)							
實施例1	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	pTsOH·H ₂ O	40	5	3	7.2	2.60	255	145.7	-
實施例2	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	pTsOH·H ₂ O	50	5	3	6.8	2.00	385	220.0	0.75
實施例3	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	pTsOH·H ₂ O	70	5	3	6.0	1.50	980	560.0	-
比較例1	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	-	-	5	3	10.0	-	175	-	0.2
比較例2	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	pTsOH·H ₂ O	10	5	3	9.1	10.20	215	122.9	0.5
比較例3	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	pTsOH·H ₂ O	20	5	3	8.2	5.10	200	114.3	-
比較例4	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	pTsOH·H ₂ O	30	5	3	7.5	3.40	215	122.9	-
實施例4	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	LA	36	5	3	6.5	1.34	310	177.1	0.65
實施例5	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	LA	45	5	3	6.1	1.07	350	200.0	-
實施例6	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	LA	54	5	3	5.7	0.90	475	271.4	-
實施例7	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	LA	72	5	3	5.5	0.67	550	314.3	-
實施例8	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	LA	90	5	3	5.3	0.54	360	205.7	-
比較例5	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	LA	9	5	3	8.9	5.37	225	128.6	-
實施例9	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	SA	60	5	3	5.3	1.24	395	225.7	-
實施例10	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	SA	80	5	3	5.0	0.93	525	300.0	-
實施例11	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	SA	100	5	3	4.5	0.74	480	274.3	-
比較例6	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	SA	10	5	3	9.0	7.42	165	94.3	0.4
實施例12	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	B	1.2	LA	54	0	0	6.3	1.69	375	214.3	0.67
實施例13	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	B	1.2	LA	72	0	0	5.7	1.27	450	257.1	-
實施例14	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	B	1.2	LA	90	0	0	5.4	1.01	440	251.4	0.85
比較例7	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	B	1.2	-	-	0	0	11.1	-	175	-	-
比較例8	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	B	1.2	LA	9	0	0	9.5	10.13	50	28.6	0.45
比較例9	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	B	1.2	LA	27	0	0	8.2	3.38	50	28.6	-
實施例15	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	3.0	LA	54	6.3	3.7	6.0	0.74	300	133.3	-
實施例16	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	3.0	LA	72	6.3	3.7	5.6	0.55	700	311.1	-
實施例17	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	3.0	LA	90	6.3	3.7	5.4	0.44	410	182.2	-
比較例10	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	3.0	LA	-	6.3	3.7	10.1	-	225	-	-
比較例11	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	3.0	LA	9	6.3	3.7	9.1	4.42	235	104.4	-

*1)相對於環氧樹脂組成物中之酸性化合物以外的非揮發成分100質量份之質量份

*2)相對於環氧樹脂+硬化劑之合計量100質量份之質量份

*3)實施例1~11、比較例2~6係相對於比較例1的改善率，實施例12~14、比較例8~9係相對於比較例7的改善率，實施例15~17、比較例11係相對於比較例10的改善率

*4)「-」為未測定

【0109】

實施例18

(環氧樹脂組成物(黏接劑)之製備)

於作為稀釋溶劑之甲醇4.6g添加3.2g之製造例1得到的環氧樹脂硬化劑溶液A並進行攪拌。於其中添加作為環氧樹脂之具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)1g(環氧樹脂硬化劑中之活性胺氫數/環氧樹脂中之環氧基數=1.2)、及作為酸性化合物之乳酸(LA)水溶液(武藏野化學研究所(股)製「乳酸90F」，固體成分濃度：90質量%)2.46g(有效成分為2.22g)並進行攪拌，製得環氧樹脂組成物。

(疊層體之製作及評價)

使用8號塗佈棒將得到的環氧樹脂組成物塗佈在已於PET之單面蒸鍍有鋁氧化物(氧化鋁)之氧化鋁蒸鍍PET(東麗薄膜加工(股)製「Barrialex1011HG(無塗層)」，厚度：12 μ m)之氧化鋁蒸鍍面。將該環氧樹脂組成物以80°C加熱30秒使其乾燥(乾燥後的厚度：約3 μ m)。立刻利用夾輥於其上貼合厚度50 μ m之聚丙烯薄膜(東洋紡(股)製「P1146」)，以40°C加熱2天，獲得疊層體。

使用該疊層體，並利用前述方法測定剝離強度。結果如表2所示。

【0110】

比較例12

於實施例18中不摻合乳酸水溶液，除此之外，以和實施例18同樣的方法實施環氧樹脂組成物之製備及疊層體之製作，並利用前述方法測定剝離強度。結果如表2所示。

【0111】

實施例19

將實施例18中環氧樹脂(三菱瓦斯化學(股)製「TETRAD-X」)的摻合量變更為0.4g(環氧樹脂硬化劑中之活性胺氫數/環氧樹脂中之環氧基數=3.0)、乳酸水溶液的摻合量變更為1.98g，除此之外，以和實施例18同樣的方法製備環氧樹脂組成物，再製作氣體阻隔性薄膜及疊層體，並測定剝離強度。結果如表2所示。

【0112】

比較例13

於實施例19中不摻合乳酸水溶液，除此之外，以和實施例19同樣的方法實施環氧樹脂組成物之製備及疊層體之製作，並利用前述方法測定剝離強度。結果如表2所示。

另外，於實施例18，亦將相對於比較例12的剝離強度改善率表示於表2；於實施例19，亦將相對於比較例13的剝離強度改善率表示於表2。

【0113】

[表2]

	基材 種類	環氧樹脂組成物								疊層體之評價	
		環氧樹脂	環氧樹脂硬化劑溶液	硬化劑中之活性胺氫數/環氧樹脂中之環氧基數	酸性化合物		矽烷偶聯劑	pH	莫耳當量比(鹼性氮/酸基)	剝離強度 g/15mm	剝離強度改善率*3) %
					種類	質量份*1)	質量份*2)				
實施例18	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	LA	72	3	5.5	0.69	210	420.0
比較例12	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	1.2	-	-	3	10.0	-	50	-
實施例19	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	3.0	LA	72	3.7	5.6	0.71	255	510.0
比較例13	氧化鋁蒸鍍PET	TETRAD-X	A	3.0	-	-	3.7	10.1	-	50	-

*1)相對於環氧樹脂組成物中之酸性化合物以外的非揮發成分100質量份之質量份

*2)相對於環氧樹脂+硬化劑之合計量100質量份之質量份

*3)實施例18係相對於比較例12的改善率，實施例19係相對於比較例13的改善率

[產業上利用性]

【0114】

根據本發明之環氧樹脂組成物，可形成具有高氣體阻隔性且尤其對氧化鋁等無機物之黏接性良好的硬化物。至少單面係由無機物構成的基材上形成有作為該環氧樹脂組成物的硬化物之樹脂硬化層而成的氣體阻隔性薄膜及疊層體，具有高氣體阻隔性及層間黏接性，適於例如包裝材料用途。

【符號說明】

【0115】

- 100:氣體阻隔性薄膜
- 1:基材
- 11:基礎薄膜
- 12:無機薄膜層
- 2:樹脂硬化層
- 3:熱塑性樹脂薄膜(熱塑性樹脂層)
- 4:黏接劑層
- 200,300:疊層體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種環氧樹脂組成物，含有：

環氧樹脂，

包含胺系硬化劑之環氧樹脂硬化劑，及

酸性化合物；

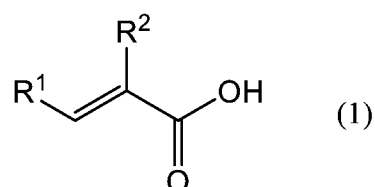
該環氧樹脂含有50~100質量%之具有衍生自間苯二甲胺之環氧丙基胺基的環氧樹脂，

該胺系硬化劑為選自於由下述胺系硬化劑(i)及胺系硬化劑(ii)構成之群組中之至少1種，

(i)下述(A)成分與(B)成分之反應產物：

(A)選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種

(B)選自於由下述通式(1)表示之不飽和羧酸及其衍生物構成之群組中之至少1種



式(1)中， R^1 、 R^2 分別獨立地表示氫原子、碳數1~8之烷基、碳數6~12之芳基、或碳數7~13之芳烷基，

(ii)環氧氯丙烷與選自於由間苯二甲胺及對苯二甲胺構成之群組中之至少1種的反應產物，

該環氧樹脂組成物中的鹼性氮之莫耳當量與來自該酸性化合物的酸基之莫耳當量的比(鹼性氮/酸基)為0.10~3.0。

【請求項2】

如請求項1之環氧樹脂組成物，於25°C時的pH為7.5以下。

【請求項3】

如請求項1或2之環氧樹脂組成物，其中，該胺系硬化劑為該胺系硬化劑(i)。

【請求項4】

如請求項1或2之環氧樹脂組成物，其中，該酸性化合物係選自於由磺酸化合物、羧酸化合物、及磷酸化合物構成之群組中之至少1種。

【請求項5】

如請求項1或2之環氧樹脂組成物，其中，該酸性化合物的酸價為200~650mgKOH/g。

【請求項6】

如請求項1或2之環氧樹脂組成物，其中，該酸性化合物為1價的酸。

【請求項7】

如請求項1或2之環氧樹脂組成物，更含有非球狀無機粒子。

【請求項8】

如請求項1或2之環氧樹脂組成物，其中，該環氧樹脂硬化劑中之活性胺氫數相對於該環氧樹脂中之環氧基數的比為超過1.0且5.0以下。

【請求項9】

一種氣體阻隔性薄膜，具有：

至少單面係由無機物構成的基材，及

作為如請求項1至8中任一項之環氧樹脂組成物的硬化物之樹脂硬化層。

【請求項10】

如請求項9之氣體阻隔性薄膜，其中，該基材中的該無機物係選自於由矽氧化物、鋁、及鋁氧化物構成之群組中之至少1種。

【請求項11】

如請求項9或10之氣體阻隔性薄膜，其中，該基材之由該無機物構成的面與該樹脂硬化層相鄰。

【請求項12】

如請求項9或10之氣體阻隔性薄膜，其中，該基材僅單面係由無機物構成，且該氣體阻隔性薄膜僅具有1層之該樹脂硬化層。

【請求項13】

一種疊層體，具有：

如請求項9至12中任一項之氣體阻隔性薄膜，及
熱塑性樹脂層。

【發明圖式】

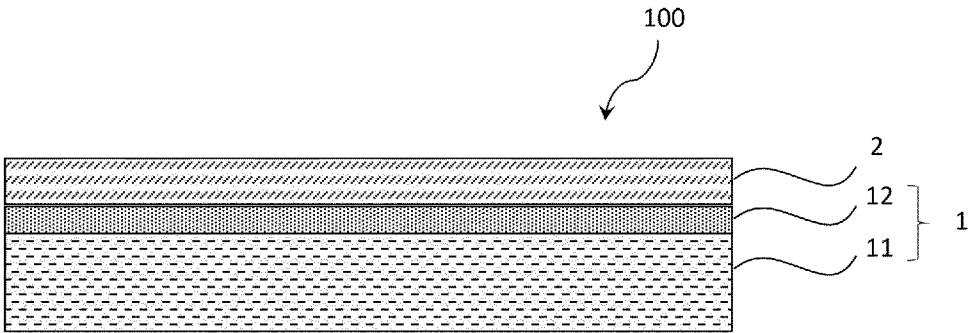


圖 1

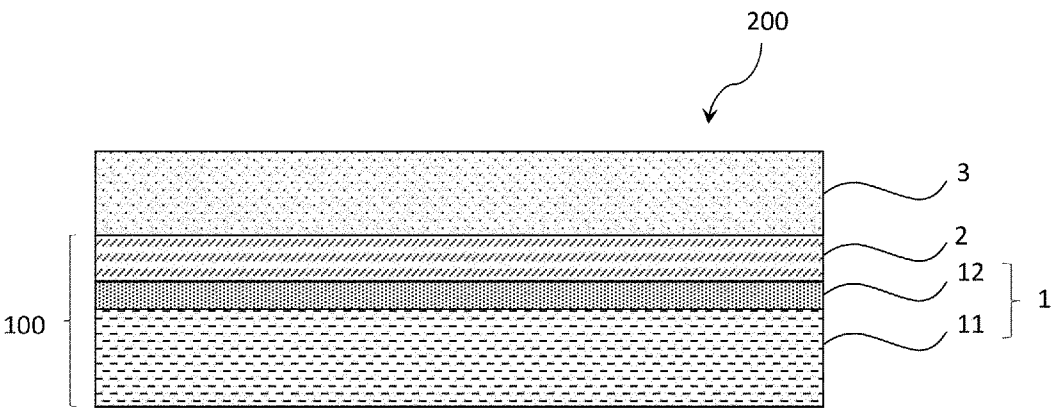


圖 2

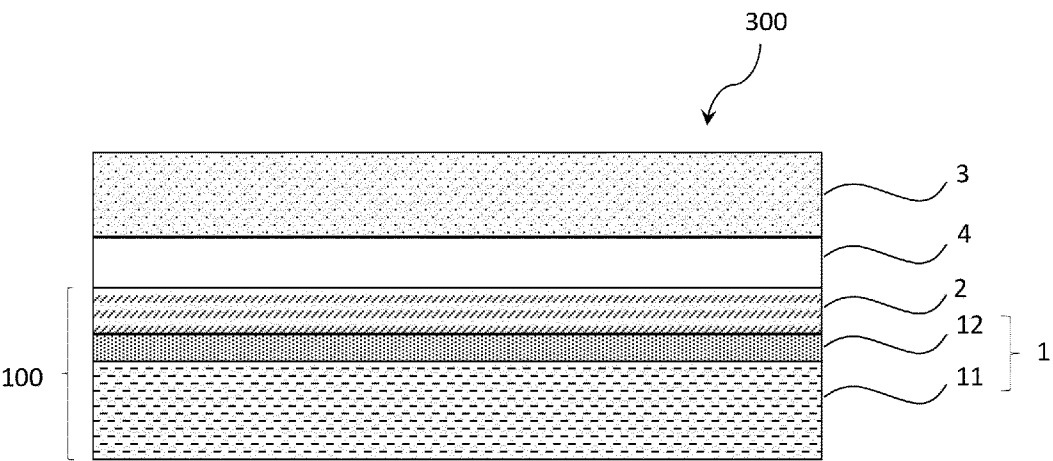


圖 3