



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104619603 B

(45)授权公告日 2017.08.15

(21)申请号 201380046333.1

(22)申请日 2013.09.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104619603 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(30)优先权数据
2012-197152 2012.09.07 JP
2013-090358 2013.04.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.05

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/074283 2013.09.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/038701 JA 2014.03.13

(73)专利权人 凸版印刷株式会社
地址 日本国东京都

(72)发明人 今井伸彦 卢和敬 井口依久乃
松尾龙吉

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003
代理人 张永康 李英艳

(51)Int.Cl.
B65D 77/20(2006.01)
B65D 85/72(2006.01)

(56)对比文件
JP 2011184082 A, 2011.09.22, 说明书第
38-49段及附图1.
CN 102632651 A, 2012.08.15, 第107-108
段.

审查员 李明晗

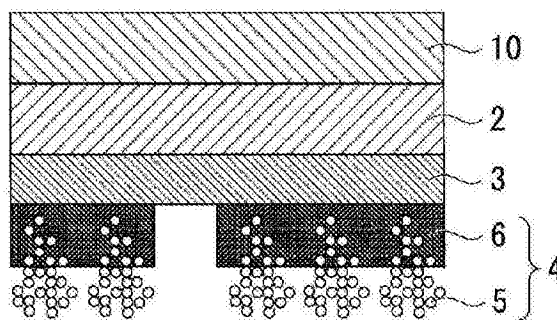
权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

盖材料和包装容器

(57)摘要

本发明的盖材料具有基材、密封剂层、平均粒径为5~1000nm的微粒、以及含有用于使所述微粒固定于所述密封剂层的粘合剂的防附着层。



1. 一种盖材料,其具有:
基材;
密封剂层;以及
防附着层,该防附着层含有平均粒径为5~1000nm的微粒和用于将所述微粒固定于所述密封剂层的粘合剂,
并且,所述粘合剂含有金属醇盐或金属醇盐的水解物,
通过所述金属醇盐的水解,所述防附着层发生脱水缩合,形成了金属氧化物的涂膜,
所述微粒向着与所述防附着层和所述密封剂层的界面相反的在能量方面自由的气液界面的最表面上移动。
2. 如权利要求1所述的盖材料,其中,所述微粒是通过官能团进行过疏水化表面处理的无机氧化物。
3. 如权利要求2所述的盖材料,其中,所述官能团包括烷基甲硅烷基、氨基烷基甲硅烷基、甲基丙烯基甲硅烷基、二甲基聚硅氧烷、二甲基硅氧烷、三甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基中的至少一种。
4. 如权利要求2或3所述的盖材料,其中,所述无机氧化物包括氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化镁中的至少一种。
5. 如权利要求1或2所述的盖材料,其中,所述粘合剂与所述微粒之间的重量比为1:1.5~1:0.3。
6. 如权利要求1或2所述的盖材料,其中,在所述防附着层的表面附近设置有以所述微粒形成的多孔状的层。
7. 如权利要求1或2所述的盖材料,其中,从所述防附着层与所述密封剂层之间的界面开始向着所述防附着层的表面,所述微粒的密度缓缓地增高。
8. 一种包装容器,其具有:
通过热密封方式与权利要求1~7中任一项所述的盖材料进行接合的被粘附体;以及
填充有内容物的容器主体,
并且,在所述防附着层的局部上形成的裂缝中,形成直接熔合所述密封剂层和所述被粘附体的区域,使所述被粘附体与所述密封剂层之间固定。

盖材料和包装容器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种盖材料和包装容器,更详细而言,涉及一种接触内容物的面的疏水性得到了提高的盖材料、以及具有该盖材料的包装容器。特别是,本发明涉及一种主要适用于食品类包装用容器的热封盖材料。更具体而言,涉及一种用于酸奶、果冻、布丁、果酱、奶油冻(Mousse)等的包装用的杯状容器并且防止在其内面附着内容物的盖材料。

[0002] 本申请主张基于2012年9月7日在日本提出的“特愿2012-197152号”和2013年4月23日在日本提出的“特愿2013-090358号”申请的优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 以往,针对酸奶、果冻、布丁、糖浆、粥、汤等的食品或者液体、半固体、凝胶状等的医药品、化妆品、化学产品等的保存容器,为了防止在开封时发生内容物飞散到保存容器外部等的故障(缺陷),已知有针对面向内容物的面赋予疏水功能以使其难以附着内容物的盖材料。上述盖材料,有时通过热密封而被粘合于填充了内容物的容器主体上,此时在面向内容物的盖材料上,在涂布了热密封性树脂的基础上设置有疏水功能层。

[0004] 杯状容器所使用的盖材料,具有从杯状容器的外侧出发以基材、阻挡层和密封剂层的顺序进行层叠而成的结构。如此构成的盖,是针对填充了酸奶等内容物的容器上面的开口进行覆盖,而将盖周边部密封于容器上缘的凸缘部,由此形成密封容器。

[0005] 这种盖材料,要求有热封性、粘合性、开封时的易剥离性。另外,作为盖材料,希望具有内容物的非附着性、即内容物难以附着于盖材料的内面的性能。若内容物附着于盖材料内面,就会有附着在盖材料上的内容物因丢弃而造成浪费、或者发生需要花费时间来去除内容物的附着物等问题。另外,也有可能是在开封时发生附着物污染手、手指、衣类或周围等问题。

[0006] 为了解决这些问题,在专利文献1中,盖材料最里面的热封层,是通过具有防附着效果的非离子界面活性剂或者添加了疏水性添加物的聚烯烃来形成。但是,这种添加剂只能配合10重量%以下、优选配合7%以下,相溶性小。因此,存在表面析出量根据熟化条件的不同而发生大的变化且缺乏稳定性等问题。因此,有了无法充分得到所需性能等的课题。

[0007] 在专利文献2中,在盖材料的热封层上,不添加界面活性剂等非附着性添加物,而在最内层另行形成有防附着层。在专利文献2中,公开了作为防附着层是通过用疏水性氧化物微粒制作三维网络结构的多孔结构,从而显示出非常优良的防附着效果。但是,该防附着层存在如下问题:其粒子细小、在耐热性方面差、在高温环境中的保管时间变长,由此,会导致疏水性微粒沉入作为热封层的热熔树脂层,导致防附着效果消失。在内容物填充工序中、特别是在密封工序中,这种防附着效果的消失会成为操作使用方面非常棘手的问题。

[0008] 在专利文献3中,公开了在密封剂层上设置防附着层。作为防附着层,通过采用2~7微米的平均粒径大的湿式二氧化硅粒子,减少了湿式二氧化硅的下沉。为此,公开了即使在高温环境或在涂布时的干燥温度变长也能维持防附着功能。但是,相反,由于湿式二氧化硅粒子的粒径大,会导致湿式二氧化硅粒子从防附着层上脱落,且在防附着功能方面容易

产生偏差,存在防附着效果不稳定的问题。

[0009] 在专利文献4中,公开了一种盖材料,其对硅酮弹性体或含氟系弹性体等的表面进行高度疏水化处理,显示出了防止附着或者容易去除附着物的效果。但是,缺乏密封性,难以适应于盖材料或小袋(Pouch)等的容器包装。

[0010] 在专利文献5中,记载了一种层叠体,其能够用于通过热密封粘合的盖材料中。该层叠体中,将填充粒子混合于作为热密封性树脂发挥功能的热塑性树脂层中,从而对热密封性树脂的表面赋予凹凸不平的形状,由此,提高了防止最外表面存在的具有疏水功能的疏水性氧化物微粒发生脱落的性能。

[0011] 但是,在专利文献5所述的层叠体中,填充粒子的直径相对于热塑性树脂的厚度较大、且热塑性树脂层中含有粒子,因此,层叠体中的填充粒子的粘接强度不充分。另外,由于加热时热塑性树脂容易流动,粒子也容易移动。因此,在对容器主体进行热密封的工序等中,存在如下问题:由于填充粒子从层叠体上脱落等,可能无法发挥所需疏水功能。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特开2002-37310号公报;

[0015] 专利文献2:日本特许第4348401号公报;

[0016] 专利文献3:日本特许第4668352号公报;

[0017] 专利文献4:日本特开2002-69246号公报;

[0018] 专利文献5:日本特开2011-093315号公报。

发明内容

[0019] 发明要解决的课题

[0020] 本发明是鉴于上述情况而完成的,其目的在于,提供一种兼备内容物的防附着性和热密封性并且即使经过热密封工序也能够可靠地发挥所需疏水功能的盖材料。

[0021] 进而,本发明的目的还在于,提供一种包装容器,其中,即使采用热密封方式进行密封,内容物也难以附着于盖材料上。

[0022] 解决课题的方法

[0023] 本发明的第一方案的盖材料,其具有:基材、密封剂层、以及含有平均粒径为5~1000nm的微粒和用于使前述微粒固定于前述密封剂层的粘合剂的防附着层。

[0024] 本发明的第一方案的盖材料中,优选前述微粒是采用官能团进行过疏水化表面处理的无机氧化物。

[0025] 本发明的第一方案的盖材料中,优选前述官能团含有烷基甲硅烷基、氨基烷基甲硅烷基、甲基丙烯基甲硅烷基(Methacryl Silyl)、二甲基聚硅氧烷、二甲基硅氧烷、三甲基甲硅烷基、二甲基甲硅烷基中的至少一种。

[0026] 本发明的第一方案的盖材料中,优选前述无机氧化物含有氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化镁中的至少一种。

[0027] 本发明的第一方案的盖材料中,优选前述粘合剂含有金属醇盐或金属醇盐的水解物。

[0028] 本发明的第一方案的盖材料中,优选前述粘合剂与前述微粒的重量比为1:1.5~

1:0.3。即,优选微粒重量相对于前述粘合剂的金属氧化物的重量的比率为0.3~1.5。

[0029] 本发明的第一方案的盖材料中,优选在前述防附着层的表面附近设置有由前述微粒形成的多孔状的层。

[0030] 本发明的第一方案的盖材料中,优选从前述防附着层与前述密封剂层的界面开始向着前述防附着层的表面,前述微粒的密度缓缓地增高。

[0031] 本发明的第二方案的包装容器,其具有:通过热密封与上述第一方案的盖材料进行接合的被粘附体;以及填充了内容物的容器主体,并且,以使前述被粘附体进入在前述防附着层的局部上形成的裂缝中的方式,使前述被粘附体与前述密封剂层之间固定。

[0032] 本发明的第三方案的盖材料,其具有:基材;凹凸层,该凹凸层含有树脂和平均粒径为1 μ m以上且100 μ m以下的凹凸形成粒子,并且形成于所述基材的一个面上;密封剂层,该密封剂层由形成于所述凹凸层上的热塑性树脂构成;以及防附着层,该防附着层含有具有比所述凹凸形成粒子小并且为5~1000nm的平均粒径的疏水性微粒、以及粘合剂,并且形成于所述密封剂层上。

[0033] 本发明的第三方案的盖材料中,优选构成前述凹凸层的前述树脂是热固性树脂。

[0034] 本发明的第三方案的盖材料中,优选前述凹凸形成粒子是通过含有聚氨酯树脂、氟树脂、硅酮树脂、尼龙树脂、聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、氧化硅、以及包括氧化铝的金属氧化物中的至少一种来形成。

[0035] 本发明的第三方案的盖材料中,优选前述热固性树脂包括聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、硅酮树脂中的至少一种。

[0036] 本发明的第三方案的盖材料中,优选前述疏水性微粒是通过含有氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化镁中的至少一种来形成。

[0037] 本发明的第三方案的盖材料中,优选前述疏水性微粒通过烷基甲硅烷基、氨基烷基甲硅烷基、甲基丙烯基甲硅烷基、二甲基聚硅氧烷、二甲基硅氧烷、二甲基甲硅烷基、三甲基甲硅烷基中的任意的官能团进行过疏水化表面处理。

[0038] 本发明的第三方案的盖材料中,优选前述粘合剂含有金属醇盐或金属醇盐的水解物。

[0039] 本发明的第三方案的盖材料中,优选前述凹凸形成粒子通过前述热固性树脂固定于前述基材,前述防附着层的表面粗糙度Rz为5 μ m以上。

[0040] 本发明的第四方案的包装容器,其具有:通过热密封与上述第三方案的盖材料进行接合的被粘附体;以及填充了内容物的容器主体,并且,以使前述被粘附体进入在前述防附着层的局部上形成的裂缝中的方式,使前述被粘附体与前述密封剂层之间固定。

[0041] 发明的效果

[0042] 本发明的第一方案的盖材料和第二方案的包装容器,能够相对于内容物具有高的防附着功能。另外,对于耐热性而言,也成为即使在更高温下也可长时间保存内容物,可施行热密封的盖材料。

[0043] 基于本发明的第三方案的盖材料,凹凸形成粒子设置于热固性树脂层内,因此,即使经过热密封工序,凹凸形成粒子也难以移动而且没有脱落的顾虑,能够可靠地发挥所需的疏水功能。

[0044] 另外,基于本发明的第四方案的包装容器,即使将盖材料通过热密封方式密封于

包装容器上,也能够使内容物难以附着于盖材料上。

附图说明

[0045] 图1是构成本发明的第一实施方式的盖材料的层叠结构的一个实例的填充、密封前的剖面图。

[0046] 图2是本发明的第一实施方式的防附着层的详细剖面图。

[0047] 图3是使用本发明的第一实施方式的盖材料而热密封于被粘附体(包装容器)上的状态的热密封部中的剖面图。

[0048] 图4是表示本发明的第二实施方式的盖材料的放大剖面图。

[0049] 图5是示意性地表示具有第二实施方式的盖材料的包装容器的剖面图。

具体实施方式

[0050] 下面,参照附图详细地说明本发明的盖材料和包装容器的实施方式。

[0051] 此外,在各图中,为了使各结构要素的大小达到在附图上能识别的程度,各结构要素的尺寸和比率与实物相比存在适当的差异。

[0052] (第一实施方式)

[0053] 图1是表示本发明的盖材料的层结构的一个实例的剖面图。盖材料1A,从外侧(接合了盖材料的包装容器的外侧)开始层叠有基材层10(基材)、无机蒸镀膜2、密封剂层3。在盖材料的接合包装容器中的最内层,即与包装容器所包装的内容物相对的面上,形成有防止内容物附着于盖材料1A上的防附着层4。

[0054] 基材层10能够使用纸、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚乙烯、聚丙烯等的拉伸烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚氯乙烯树脂、醋酸纤维素、赛璐玢等的膜、或者由这些材料构成的层叠体等。并且,在这些膜或者这些的层叠体的表面或内侧,也可以施加印刷·蒸镀、金属箔贴合等的二次加工,赋予外观设计性。

[0055] 当要求有阻气性时,也可以根据需要来层叠无机蒸镀膜2。优选无机蒸镀膜是在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚乙烯、聚丙烯等拉伸烯烃树脂膜、聚酰胺树脂膜、聚氯乙烯树脂膜、醋酸纤维素膜、赛璐玢膜等的膜表面上蒸镀了铝、氧化硅、氧化钛、氧化铝等而成的膜。除了无机蒸镀膜以外,也可以使用铝等的金属箔。该无机蒸镀膜2具有阻碍内容物的渗透、防止内容物的氧化降解、抑制水分的挥发、防止内容物的光降解等的功能。

[0056] 对密封剂层3要求有包装容器的凸缘部(被粘附体、图3中的标记7、图5中的标记52)与密封剂层3之间的密封性以及从凸缘部上剥离盖材料1A的易剥离性(easy peeling properties)两方面的性能。若密封性和易剥离性良好,则密封剂层3的材料并不限定于特定的材料,但能够使用以溶剂进行溶解或分散而成的、用于涂布的清漆型(Lacquer type)树脂系材料。作为清漆型树脂成分,使用丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、氨基树脂、环氧树脂、聚乙烯树脂、苯乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂、纤维素树脂、氯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯-醋酸乙烯酯树脂(塩酢ビ樹脂)、SBR(苯乙烯-丁二烯)树脂、以及它们的复合材料。作为使用这种材料的涂布方法,能够采用凹版涂布、棒式涂布、反向接触涂布(逆向吻涂)、模压涂布、刮涂、刷涂、浸渍涂布、喷涂、旋涂等公知的方法。

[0057] 作为密封剂层的材料,也能够使用热熔型树脂系材料。作为热熔型树脂,是由乙烯-醋酸乙烯酯共聚物或聚烯烃树脂与蜡、增粘剂的混合物构成。作为使用这种材料的涂布方法,能够采用凹版涂布、棒式涂布、反向接触涂布(逆向吻涂)、模压涂布、刮涂、刷涂、浸渍涂布、喷涂、旋涂、挤出层压等公知的方法。

[0058] 作为密封剂层的材料,也能够使用膜型材料。作为膜型树脂,能够采用由低密度聚乙烯树脂(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、聚丙烯树脂(PP)、乙烯-甲基丙烯酸共聚树脂(EMAA)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚树脂(EVA)、离聚物树脂(IO)以及它们的复合材料、多层材料所构成的密封剂膜(sealant film)。另外,还可以采用通过挤压法由上述树脂形成的挤出树脂层。

[0059] 该密封剂层3具有如下功能:容易与被粘附体熔合;在落下等的冲击、装载中的加压、保管时的高温等的环境下,也能稳定地保持密封性;在使用内容物时,能容易地剥离、开封。

[0060] 防附着层4,如图2所示,由疏水性微粒5(微粒)和粘合剂6构成。作为疏水性微粒5的材料,能够使用以有机官能团进行过疏水化表面处理的无机氧化物。作为无机氧化物,使用氧化硅、氧化铝、氧化钛、氧化镁等中的一种或多种的组合。作为官能团,优选为烷基甲硅烷基、氨基烷基甲硅烷基、甲基丙烯基甲硅烷基、二甲基聚硅氧烷基、二甲基硅氧烷基,特别优选为具有三甲基甲硅烷基、二甲基聚硅氧烷基的疏水性二氧化硅微粒(二氧化硅、疏水性氧化硅微粒)。作为疏水性二氧化硅微粒,能够使用具有平均粒径为5~1000nm的粒径的微粒。若疏水性二氧化硅微粒的粒径大于1000nm,则疏水性微粒5过大,变得易于从防附着层4脱落。另外,若疏水性二氧化硅微粒的粒径小于5nm,则操作性(handling)会变得非常差。

[0061] 粘合剂6,能够使用含有一种以上的金属醇盐、和其水解物与水/醇的混合溶剂、以及根据需要含有的硅烷偶联剂作为主剂的水溶液。金属醇盐,是以 $M(OR)_n$ 表示。M是金属原子。作为M的示例,可以举出Li、Na、Cu、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Y、Si、Ge、Pb、P、Sb、Ta、W、La、Nd、Ti等。n是M的原子价。R是表示低级烷基,例如碳原子数为1~4的烷基。作为醇盐类的具体例子,可以举出甲基三甲氧基硅烷等的烷氧基硅烷、丙醇铝(aluminium propoxide)、异丙醇钛、叔丁醇锌、正丁醇锌、乙醇钙、乙醇铁、异丙醇钒、叔丁醇锡、乙醇锂、乙醇铍、乙醇硼(boron ethoxide:三乙氧基硼)、乙醇磷(phosphorus ethoxide)、甲醇磷(phosphorus methoxide)、甲醇镁、乙醇镁等。作为实际上使用的金属醇盐,优选使用四乙氧基硅烷、三异丙醇铝或其混合物。

[0062] 微粒的重量相对于粘合剂的重量的比率为0.3~1.5。若该比率低于0.3,则疏水性表面对最表层进行覆盖的面积减少,得不到充分的疏水性能。另外,若该比率大于1.5,则疏水性微粒不与粘合剂结合而出现于最表面,因此,在摩擦、振动等的外部应力作用下,疏水性微粒脱落,容易损坏疏水性能。

[0063] 所谓粘合剂的重量,是表示换算成如下重量的重量:即作为粘合剂使用的金属醇盐成分经水解反应和脱水缩合反应之后组成发生变化而获得的金属氧化物的重量。

[0064] 例如,当粘合剂的金属醇盐使用1摩尔(208g)的四乙氧基硅烷($Si(OC_2H_5)_4$)时,所谓粘合剂的重量,是换算成四乙氧基硅烷经水解反应和脱水缩合反应而获得的作为金属氧化物的二氧化硅(SiO_2)1摩尔的重量、即60g(当设定Si原子量为20、O原子量为16、C原子量为12、H原子量为1时)。所谓粒子的重量,是表示为称量的粒子的投入量。例如,当以将粒子

分散于溶剂而成的分散液的方式投入粘合剂时,表示为投入的分散液的固体成分的重量。

[0065] 疏水性微粒5,大量存在于防附着层4的表面侧。即,从防附着层4与密封剂层3之间的界面开始向着防附着层4的表面,疏水性微粒5的密度缓缓地增高。即,在防附着层4内形成密度梯度。作为将疏水性微粒5涂布于防附着层4的装置,能够使用实施凹版涂布、辊式涂布、刮刀涂布、模压涂布、棒式涂布、喷涂等公知方法的装置。

[0066] 通过加入到粘合剂6中的金属醇盐类的水解,在涂布工序、干燥工序和熟化工序中,反复进行防附着层的脱水缩合,形成了金属氧化物的涂膜。此时,疏水性微粒5向着与防附着层4和密封剂层3的界面相反的、在能量方面自由的气液界面的最表面上移动。由此,在防附着层4和密封剂层3的界面上,防附着层4中形成有疏水性微粒5少的富含粘合剂的涂膜。另一方面,在面向内容物的防附着层4的表面附近,形成有疏水性微粒的密度高的分形结构,且设置有以疏水性微粒形成的多孔状的层。另外,为了提高疏水性微粒5的分散性,在粘合剂组成中添加作为溶剂的醇。由此,在涂液状态中,能够使疏水性微粒5的表面均匀地缠绕粘合剂。通过涂布工序、干燥工序和熟化工序,在大量存在于防附着层表面的疏水性微粒的表面形成与气体之间的界面,由此,涂布粘合剂,仅使接触内容物的表面露出疏水性官能团。例如,若将与修饰疏水性微粒的最表面的疏水性官能团之间的相溶性好的有机溶剂的种类用作溶剂,则会导致粘合剂覆盖掉疏水性微粒5的整个表面且变得不显示有防附着性。为此,作为用于粘合剂组成中的溶剂,通过考虑与疏水性微粒的疏水性官能团之间的相溶性来进行选择。特别优选为醇等。

[0067] 由于从防附着层4的表面开始处于由该疏水性微粒5形成的多孔状的层的状态,因此,当内容物等接触防附着层4时,疏水性微粒5接触内容物。为此,能够防止内容物附着于防附着层4的表面。在密封剂层3与疏水性微粒5高密度分布的表层之间,形成有粘合剂丰富的膜,疏水性微粒5不会沉入密封剂层3的内部。另外,在热密封时,对防附着层4给予热和压力,一旦粘合剂的膜破裂,则在产生裂缝部分的防附着层4的间隙会流入熔融的被粘附体7(包装容器的凸缘部)的表面树脂和熔融的密封剂层的树脂,产生能够直接熔合密封剂层3和被粘附体7的区域。具体地,如图3所示,在热密封时,形成通过对防附着层4施加的热和压力而产生的裂缝8。并且,通过热密封而熔融的被粘附体7和密封剂树脂,流入裂缝部分、经冷却而固定于裂缝8。

[0068] 通过如此操作,在被粘附体7和密封剂层3这两者之间形成如同防附着层的局部进行了锚固一样的结构,因此获得了锚固效果,也获得了密封强度增大的效果。

[0069] 此外,在粘合剂中,也可以含有金属醇盐类的水解反应的引发剂、脱水缩合反应的反应调节剂。作为这些水解反应的引发剂、脱水缩合反应的反应调节剂,可根据粘合剂中所含的金属醇盐的组成,适当选择使用通常所知的各种金属螯合物、酸催化剂、碱催化剂等。金属醇盐类,在这些水解反应的引发剂、脱水缩合反应的反应调节剂的作用下进行水解和脱水缩合,含有金属醇盐类的水解物或部分缩合物。

[0070] 要求具有被粘附体7与密封剂层3之间的密封性、以及从被粘附体7上剥离盖材料1A的从密封剂层3的易剥离性。通常地,作为熔合部(被粘附体、凸缘部)的材料,使用聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯等。除了被粘附体7的被密封的熔合部以外的包装容器的外层部分,也兼备装饰功能,可以形成为多层或者对该部分施加印刷。另外,也可以层叠诸如提高屏障性等原料。

[0071] (第二实施方式)

[0072] 下面,参照图4和图5说明本发明的第二实施方式。

[0073] 图4是表示第二实施方式的盖材料1B的放大剖面图。盖材料1B具有:基材10(基材层),在基材10上所形成的凹凸层20,由凹凸层20上形成的热塑性树脂构成的密封剂层30(热塑性树脂层),在密封剂层30上配置的防附着层40(疏水功能层)。

[0074] 基材10的材质,只要是凹凸层20中含有的树脂充分粘合的材质即可,并没有特别的限制,例如能够使用纸、塑料膜、铝箔等。作为纸,能够使用高级纸、特殊高级纸、涂布纸、美术纸、铸涂纸、模造纸(冲沙纸(simili paper))、牛皮纸等。作为塑料膜,能够使用由聚烯烃树脂、酸改性聚烯烃树脂、聚酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚酰胺树脂、赛璐玢树脂等构成的拉伸·非拉伸膜。另外,当要求有阻气性等时,能够使用由铝箔、铝蒸镀膜、氧化铝、氧化硅等构成的无机氧化物蒸镀膜等的屏障性基材。另外,也可以使用通过粘接剂等来层叠这些纸、塑料膜等而成的材料。

[0075] 凹凸层20,作为不仅发挥相对于基材10的粘合性,而且发挥相对于凹凸形成粒子(混合粒子)的粘合性的树脂,优选为热固性树脂21(树脂),并通过包含用于在凹凸层20的表面形成凹凸的凹凸形成粒子22来构成。

[0076] 热固性树脂21,除了发挥使凹凸形成粒子22固定于基材10的功能以外,还发挥作为热塑性树脂层30的锚固涂层(Anchor coat)的功能。作为热固性树脂21的材料,例如,可以举出丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、硅酮树脂、聚酯树脂等。这些热固性树脂的材料,可以是单液体固化型、由主剂和固化剂构成的双液体固化型中的任一种材料。

[0077] 凹凸形成粒子22,平均粒径为1 μ m(微米)以上且100 μ m以下,优选为10 μ m以上且50 μ m以下。若平均粒径小于1 μ m,则难以在凹凸层20的表面赋予足够大小的凹凸。另外,若平均粒径大于100 μ m,则难以高密度地赋予凹凸,无法提高疏水功能,并且,大的突出的凹凸形成粒子在摩擦等外部应力作用下容易脱落。

[0078] 作为凹凸形成粒子22的材料,能够使用:氟树脂、硅酮树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚酯树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂等塑性树脂;氧化硅(酸化珪素)(二氧化硅:Silica)、氧化铝(酸化アルミニウム)(氧化铝:Alumina)、氧化镁(酸化マグネシウム)(氧化镁:Magnesia)等金属氧化物。另外,也可以由选自这些材料中的多种、不同的材料构成的多个粒子混合成的混合物。

[0079] 作为氟树脂,可以是聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、EFEP等。

[0080] 硅酮可以是以硅酮树脂包覆球状硅酮橡胶粉的表面而成的粉末、或者具有交联了二甲基聚硅氧烷的结构硅酮橡胶的粉末、或者具有以(RSiO_{3/2})_n来表示的交联结构的聚有机硅倍半氧烷(polyorganosilsesquioxane)固化物的粉末。

[0081] 丙烯粒子,优选为聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚丙烯酸酯、交联聚甲基丙烯酸甲酯、交联聚甲基丙烯酸丁酯、交联聚丙烯酸酯。

[0082] 通过采用热固性树脂21和凹凸形成粒子22形成有凹凸层20。另外,对形成凹凸层20的凹凸形成粒子22而言,通过以热固性树脂21进行覆盖而具有耐热性、且坚固地进行粘

合而难以发生脱落。另外,形成于凹凸层20上的热塑性树脂层30和防附着层40的表面形状成为分形形状,提高了盖材料1B整体的疏水功能。

[0083] 在盖材料1B中,防附着层40的表面是以表面粗糙度Rz(JIS B06011994年)成为5 μ m以上的方式形成。表面粗糙度Rz是指十点平均粗糙度。为了得到表面粗糙度Rz,首先从已测定的粗糙度曲线在平均线的方向上只抽取基准长度。然后,求出从抽取部分的平均线在纵向倍率的方向上测定的、从最高的山顶起至第5个山顶的标高(Yp)的绝对值的平均值、与从最低的谷底起至第5个谷底的标高(Yv)的绝对值的平均值之和。表面粗糙度Rz是将如此得到的值以微米(μ m)表示的值。

[0084] 对凹凸层20的形成方法而言,并没有特别的限制,例如,通过将热固性树脂21中混合了凹凸形成粒子22的材料涂布于基材10上并加热熟化从而使热固性树脂发生硬化,由此能够形成凹凸层20。根据热固性树脂的量与凹凸形成粒子22的直径之间的关系,虽然凹凸形成粒子22的一部分有时从热固性树脂21露出,但任一个凹凸形成粒子均支承在位于基材10附近的热固性树脂21的下方部分的热固性树脂21上,从而以充分的强度保持在基材10上。

[0085] 此外,在本发明的实施方式中,凹凸形成粒子的平均粒径,是指将各个粒子换算成球状粒子的平均直径,可以采用通过光学显微镜或SEM(扫描电子显微镜)等的目测观察、库尔特法、动态散射或激光散射法进行测定。在此,所谓平均粒径的含义不仅包括平均一次粒径还包括平均二次粒径的直径。关于凹凸形成粒子,在本实施方式中定义为通过激光散射法进行测量得到的值。另外,由于JIS B0601的内容根据年份的不同而有所不同,本发明是根据1994年的JIS中定义的测量方法定义的值。

[0086] 由热塑性树脂构成的密封剂层30,只要是针对接合盖材料1B的容器主体(凸缘部、被粘附体、包装容器)能够热密封即可,也可以对容器主体的材质等加以考虑后进行适当选择。

[0087] 作为密封剂层3的热塑性树脂,能够使用热熔型树脂、挤出树脂、密封性膜等,并不限于特定的材料,但最优选使用:能够更有效地对凹凸层的形状加以灵活利用的通过溶剂来进行溶解或分散而成的、用于涂布的清漆型的树脂系材料。作为清漆型树脂成分,使用丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、三聚氰胺树脂、氨基树脂、环氧树脂、聚乙烯树脂、苯乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚酯树脂、纤维素树脂、氯乙烯树脂、聚乙烯醇树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯-醋酸乙烯酯树脂(塩酢ビ樹脂)、SBR(苯乙烯-丁二烯)树脂、以及它们的复合材料。作为使用这种材料的涂布方法,能够采用凹版涂布、棒式涂布、反向接触涂布(逆向吻涂)、模压涂布、刮涂、刷涂、浸渍涂布、喷涂、旋涂等公知的方法。

[0088] 例如,当容器是PS(聚苯乙烯)时,热塑性树脂层30(密封剂层)的主要成分可以选自聚丙烯酸酯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚树脂(EVA)、聚氯乙烯-醋酸乙烯酯树脂(塩酢ビ樹脂)、乙烯树脂等。当容器是PP(聚丙烯)时,则可以选自聚丙烯酸酯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚树脂、改性聚烯烃树脂等。当容器是PE(聚乙烯)时,则可以选自聚丙烯酸酯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚树脂、乙烯树脂(ethylene resin)、改性聚烯烃树脂。当使用改性聚烯烃树脂时,改性是酸改性,优选为以不饱和羧酸或其酐施加改性的烯烃。另外,优选烯烃为聚丙烯或聚乙烯。

[0089] 另外,根据内容物或填充方法,可将容器分类为冷藏规格、无菌规格、沸腾规格、蒸

馏规格等。因此,根据这些用途来选择容器的材质的同时,选择盖材料1B的热塑性树脂层30的材质。

[0090] 防附着层40通过至少含有疏水性微粒和粘合剂来构成。除此以外,对防附着层40而言,为了提高层间和层内的粘合性也可含有硅烷偶联剂,为了控制粘合剂的反应也可含有催化剂等。

[0091] 疏水性微粒,优选为无机氧化物,能够使用氧化硅(酸化珪素)(二氧化硅:Silica)、氧化铝(酸化アルミニウム)(氧化铝:Alumina)、氧化镁(酸化マグネシウム)(氧化镁:Magnesia)、氧化钛(二氧化钛:Titania)等的各种无机氧化物。其中,为了提高与无机粘合剂的粘合性,优选为二氧化硅,可以使用以燃烧法、电弧法等干式制法或者以沉淀法、凝胶法等湿式制法获得的合成二氧化硅、或天然二氧化硅。

[0092] 在疏水性微粒的表面施加疏水化处理,赋予防附着功能。对疏水化处理方法而言,可以是干式法、湿式法等各种处理方法,然而,为了全面处理整个微粒,优选施加基于CVD法、等离子体法等干式处理,且优选疏水性官能团使用二甲基甲硅烷基 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O}-\text{R})_2$ 、三甲基甲硅烷基 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{R}$ 、二甲基聚硅氧烷基 $(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{O}-\text{R})_3$ 、二甲基硅氧烷基、氨基烷基甲硅烷基、烷基甲硅烷基、甲基丙烯基甲硅烷基。通过生成这些官能团,减小了临界表面张力(表面能)而提高了疏水性。

[0093] 疏水性微粒的平均粒径,只要是小于凹凸形成粒子22并在5nm以上且 $1\mu\text{m}$ (1000nm)以下,就对粒度分布没有特别的限制,但由于存在粒径大小各种各样的粒子,因而形成分形结构且疏水性提高。疏水性微粒的平均粒径,是指在防附着层的表面附着的疏水性微粒的粒径,定义为根据用SEM目测观察而测量的值。基于目测观察的平均粒径的测定方法,经过SEM测定任意5个部位,测定各观察表面中的100个疏水性微粒的粒径,计算求出全部测量值的平均值。

[0094] 作为粘合剂的材料,优选使用金属醇盐。所谓金属醇盐,是指四乙氧基硅烷 $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ 、三异丙基铝 $(\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3)$ 等以通式 $\text{M}(\text{OR})_n$ (其中,M为Si、Ti、Al、Zr等金属,R为 CH_3 、 C_2H_5 等以 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ($m=1\sim 3$)表示的烷基,n为1~4的自然数)来表示的材料。其中,上列化学式中的M为Si、Al、Ti的金属醇盐的特性优良。另外,在金属醇盐中,为了提高粘合性或表面改性等,也可以使用混合有硅烷偶联剂的无机粘合剂。硅烷偶联剂,作为官能团,优选具有乙烯基、环氧基、苯乙烯基、甲基丙烯基、丙烯基、氨基、酰脲、巯基、硫化物、异氰酸酯中的任一个。

[0095] 作为防附着层40的形成方法,首先,将金属醇盐或者金属醇盐与硅烷偶联剂的混合物直接或预先发生水解反应而成的材料,与疏水性微粒混合而制成复合物溶液。接着,通过使用该复合物溶液在由热塑性树脂构成的密封剂层30上施行涂布,能够形成防附着层40。作为施行涂布时的涂布方法,能够适当选择辊式涂布、直接凹版涂布、逆向凹版涂布、棒式涂布、反向接触涂布(逆向吻涂)、模压涂布、刮涂、刷涂、浸渍涂布、喷涂、旋涂等公知的各种方法。

[0096] 优选复合物溶液中的疏水性微粒与粘合剂中含有的金属氧化物之间的重量比率为5:95~95:5。相对于复合物溶液中的疏水性微粒的重量和粘合剂中含有的金属氧化物的重量,优选疏水性微粒的重量比为5%以上且95%以下。若疏水性微粒的重量比低于5%,则疏水性表面对最表层进行覆盖的面积减少,无法表现出充分的疏水性能。另外,若疏水性微

粒的重量比为95%以上,则疏水性微粒不与粘合剂结合而出现于最表面,因此,在摩擦、振动等的外部应力作用下,疏水性微粒脱落,容易损坏疏水性能。

[0097] 所谓粘合剂中含有的金属氧化物的重量,是表示换算成如下重量的重量:即作为粘合剂使用的金属醇盐成分经水解反应和脱水缩合反应之后组成发生变化而获得的金属氧化物的重量。

[0098] 所谓疏水性微粒的重量,是表示称量的疏水性微粒的投入量。例如,当以将粒子分散于溶剂而成的分散液的方式投入粘合剂时,表示为投入的分散液的固体成分的重量。

[0099] 优选防附着层40的膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的范围内。若该膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,则疏水性微粒出现在最表面的量变少,防附着功能降低。另外,若该膜厚为 $20\mu\text{m}$ 以上,则防附着层过厚而在热密封时容易引起密封障碍,无法充分密封。另外,在该膜厚的情况下,抵消了由凹凸层20带来的凹凸,有时无法显示出充分的疏水功能。

[0100] 优选由热塑性树脂构成的密封剂层30的膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下的范围内。若该膜厚为 $0.1\mu\text{m}$ 以下,则在热密封时穿过防附着层40出来的密封剂的量少,无法得到充分的密封强度。另外,若该膜厚为 $20\mu\text{m}$ 以上,则会掩埋掉由热固性树脂21和凹凸形成粒子22形成的凹凸层20构成的凹凸,导致无法再现基于充分的凹凸结构的疏水功能。

[0101] 防附着层40,优选在盖材料1B的俯视(在厚度方向上查看的状态)下以覆盖热塑性树脂层30的30%以上、更优选为70%以上的方式进行设置。若覆盖面积比低于30%,则内容物与非疏水表面接触的面积变大,无法发挥充分的疏水性能。另外,在预先明确通过热密封对容器主体进行粘接等情况下不与内容物进行接触的部位等处,可以不设置防附着层30。

[0102] 如以上说明,基于第二实施方式的盖材料1B,在相对内容物的基材10的一个面(有时下称“相对面”)上设置凹凸层20,而且在凹凸层20上设置由热塑性树脂层构成的密封剂30和防附着层40。由于在凹凸层20中含有凹凸形成粒子22,因此,在相对面上,根据凹凸层20设定与防附着层40表面的凹凸相比相对较大的表面粗糙度 R_z 而形成有 $5\mu\text{m}$ 以上的凹凸。因此,基于凹凸层20产生的结构的防附着效果(疏水效果)与基于防附着层40的疏水成分产生的防附着效果(疏水效果)互相结合,能够在相对面上实现高的防附着效果(疏水性)。

[0103] 另外,对凹凸形成粒子22而言,由于是通过热固性树脂21而支承于基材10上,因此,即使在对盖材料1B进行热密封处理而使由热塑性树脂构成的密封剂层30发生了软化时,也几乎没有在热塑性树脂层30内的厚度方向上移动。因此,针对因凹凸形成粒子埋在热塑性树脂中而相对较大的凹凸受到的损坏、或者因凹凸形成粒子从盖材料上脱落等而发生的缺陷,能够适当地进行抑制,能够在热密封处理的前后发挥稳定的防附着功能(疏水性能)。并且,对于热密封处理以外的、例如搬运等各种工序中从外部进行作用的应力等,也能够适当防止凹凸形成粒子的脱落。

[0104] 并且,由于凹凸形成粒子22受到热固性树脂21的支承,因此,当在凹凸层20上形成热塑性树脂层30时,即使在凹凸形成粒子22和热塑性树脂的比重值近似等情况下,也不会存在凹凸形成粒子22移至热塑性树脂层上方、凹凸形成粒子的局部贯穿热塑性树脂层而露出于热塑性树脂层表面的情形。因此,由于防附着层40必然与热塑性树脂层30接触,因而确实地与热塑性树脂层30接合,能够实现防附着层40的疏水性微粒难以脱落的结构。

[0105] 如图5所示,将盖材料1B通过热密封接合于凸缘部52,将容器主体50密封,则完成了本发明实施方式的包装容器51。对于容器主体50的材质并没有特别的限制,能够使用:将

纸和聚烯烃树脂层叠而成的层叠体,或者聚丙烯树脂、聚乙烯树脂、聚苯乙烯树脂等的树脂等。另外,即使在盖材料1B上施行热密封的部位存在防附着层40,也没有问题。在此情况下,在热密封工序中,在与容器主体50进行接合的密封部位的防附着层40产生裂缝,熔融的由热塑性树脂构成的密封剂层30的一部分与熔融的容器主体50的一部分从该裂缝进行熔合,使盖材料1B与容器主体50相接合。

[0106] 上面说明了本发明的优选的实施方式,虽已进行了上述说明,但应当理解的是这些实施方式均为本发明的示例而已,不应该被认为是限制性的说明。而且,能够在不脱离本发明的范围内进行追加、省略、替换以及其它改变。因此,本发明受到权利要求书的限制,而不应该被视为受到前述说明内容的局限。

[0107] 实施例

[0108] 下面,说明本发明的实施例。

[0109] 此外,以下各实施例只不过是本发明的结构的示例而已,本发明的技术的范围并不限定于此。

[0110] 首先,通过举出实施例和比较例,进一步说明本发明的第一实施方式的盖材料。

[0111] <实施例1>

[0112] 作为基材层,采用干式层压法将厚度 $52.3\text{g}/\text{m}^2$ 的模造纸与厚度 $16\mu\text{m}$ 的铝蒸镀聚对苯二甲酸乙二醇酯膜进行贴合而成。在该贴合成的层叠体的铝蒸镀聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的面上,还涂布了底涂层,该底涂层是通过含有聚酯树脂和异氰酸酯固化剂的双液体固化型热固性树脂形成的。然后,进而在底涂层上涂布了以聚丙烯酸酯为主要成分的清漆型的密封剂层。

[0113] 在防附着层中,将经过0.1当量浓度(規定濃度)的盐酸溶液进行水解而成的四乙氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 的水解液,与用醇进行分散而成的疏水性微粒5分散液充分混合,以涂液的固体含量达到10%的方式进行调整,将调整后的涂液涂布在密封剂层上,然后干燥形成了防附着层。

[0114] 在防附着层4中,当改变作为粘合剂的金属醇盐或其水解物的金属氧化物的换算量与疏水性微粒重量之间的比率时,针对改变了粘合剂成分时的防附着性和膜强度、热封性进行了评价,将评价结果示于表1、表2中。

[0115] <评价方法>

[0116] 按如下方式评价了防附着性。在倾斜40度的台面上,以使盖材料的防附着层朝上的方式粘贴盖材料,在该倾斜的盖材料的防附着层上,从倾斜面的上方2cm处滴加约0.5ml的酸奶(“ダノンビオプレーン加糖”(R),ダノンジャパン社制造)的液滴,通过目测观察、评价了液滴的附着状态。

[0117] “最良”:没有液滴附着。(确认有防附着效果)

[0118] “良”:有少量附着,但液滴的大部分没有附着。(确认有防附着效果)

[0119] “不合格”:有液滴附着。(未确认有防附着效果)

[0120] 按如下方式评价了膜强度。将セロハンテープ(cellophane tape:赛璐玢带)(注册商标,ニチバン社制造セロテープ(R)CT-10)粘贴在盖材料的防附着层上,用塑料橡皮擦从赛璐玢带的上面擦拭以使充分粘合后,将赛璐玢带以90度的角度从盖材料的防附着层上强力地剥离,确认了赛璐玢带上是否附着有疏水性微粒5。

[0121] “良”：在赛璐玢带上未获取疏水性微粒5。

[0122] “不合格”：在赛璐玢带上获得疏水性微粒5。

[0123] 按如下方式评价热密封性。热密封条件：温度210℃、密封压力0.2MPa、密封时间3.0秒。将以聚丙烯树脂成型为宽度12mm的长方形的片断，用作容器主体的代用品。将该片断与涂布有防附着层的盖材料的防附着层的形成面进行了热密封。采用拉伸试验机，以300mm/分钟的剥离速度，将片断从盖材料的防附着层上呈剥离角90度进行剥离，测定了其剥离强度。另一方面，准备涂布防附着层之前的盖材料，在与上述同样的条件下进行了热密封。如上所述，针对涂布防附着层之前的盖材料与涂布防附着层之后的盖材料的剥离强度进行了比较，由此进行了评价确认。

[0124] “最良”：与无防附着层的情况相比较，剥离强度为80%以上。(与没有防附着层的情况相同程度)

[0125] “良”：与无防附着层的情况相比较，剥离强度为60%以上。

[0126] “合格”：与无防附着层的情况相比较，剥离强度为30%以上，但盖材料与被粘附体之间的剥离强度为30g/(12mm宽)以上。

[0127] “不合格”：与无防附着层的情况相比较，剥离强度小于60%，盖材料与被粘附体之间的剥离强度为30g/(12mm宽)以下。(无密封性)

[0128] <评价结果>

[0129] 表1

[0130]

防附着层						
编号	微粒 平均粒径 [nm]	疏水性官能团种类	粘合剂种类	共溶剂	粘合剂/ 微粒 (重量比)	密封剂层
1	4	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆
2	6	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆
3	500	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆
4	550	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆
5	1200	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆
6	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:2	聚丙烯酸酯清漆
7	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:1.5	聚丙烯酸酯清漆
8	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:1	聚丙烯酸酯清漆
9	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.8	聚丙烯酸酯清漆
10	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.6	聚丙烯酸酯清漆
11	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆
12	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.4	聚丙烯酸酯清漆
13	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.3	聚丙烯酸酯清漆
14	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.2	聚丙烯酸酯清漆
15	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.1	聚丙烯酸酯清漆
16	12	二甲基聚硅氧烷	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0.5	无
17	无	无	四乙氧基硅烷	乙醇	1:0	无
18	12	二甲基聚硅氧烷	聚丙烯酸酯	醋酸乙酯	1:1	聚丙烯酸酯清漆
19	12	二甲基聚硅氧烷	聚丙烯酸酯	醋酸乙酯	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆
20	12	二甲基聚硅氧烷	乙烯醋酸乙烯酯	乙醇	1:1	聚丙烯酸酯清漆
21	12	二甲基聚硅氧烷	乙烯醋酸乙烯酯	乙醇	1:0.5	聚丙烯酸酯清漆

[0131] 表2

编号	防附着层		
	酸奶附着性	膜强度	热密封性
1	良	不合格	最良
2	良	良	最良
3	最良	良	良
4	最良	良	合格
5	最良	不合格	最良
6	良	不合格	良
7	良	良	良
8	最良	良	最良
9	最良	良	最良
10	最良	良	最良
11	最良	良	最良
12	良	良	良
13	良	良	良
14	不合格	良	合格
15	不合格	良	合格
16	最良	良	合格
17	不合格	良	-
18	不合格	良	良
19	不合格	良	良
20	最良	不合格	合格
21	最良	不合格	合格

[0132] 根据表2的结果可知,将醇盐类或其水解物用作粘合剂,在疏水性微粒相对于粘合剂重量比为0.3以上的情况下,能够确保良好的酸奶非附着性,在疏水性微粒的量减少的情况下,酸奶非附着性(防附着性)降低。进而,密封强度也趋向降低。由此可见,防附着层表面的多孔结构扎入被粘附体并体现密封强度。进而明确了,在没有密封剂层的情况下,虽然强度下降,但也能够实现盖材料对被粘附体的热密封。并且,若从兼备酸奶防附着性和膜强度的角度来看,粘合剂与微粒之间的最适重量比为1:1.5~1:0.3。即,从兼备酸奶防附着性和膜强度的观点出发,微粒的重量相对于粘合剂的重量的比率为0.3~1.5的条件是最适条件。另外,在上述比率为0.4~0.8的条件下,没有附着酸奶液滴,因此更优选。

[0134] 根据上述实施例1可以明确,本发明第一实施方式的盖材料与容器主体的熔合性好,并且,由于内容物的附着性低,在将盖从容器剥离时,不会有大量内容物附着于盖材料的内面。因此,不仅能够有效使用内容物,而且在使用容器后内容物的残留少。进而,当废弃容器和盖材料时,也能够通过简单的水清洗就容易地对容器和盖材料分别废弃,因此,对消费者的负担也少等的优点也很大。

[0135] 通过举出实施例和比较例,进一步说明本发明的第二实施方式的盖材料。

[0136] <实施例2>

[0137] 通过将厚度25 μm 的尼龙膜与厚度12 μm 的PET膜一起进行干式层压,获得了基材10。

[0138] 准备了涂布剂,该涂布剂是将由双液体固化型聚酯系的热固性树脂和丙烯酸树脂构成的平均粒径为15 μm 的凹凸形成粒子,以8重量份的凹凸形成粒子相对于10重量份的热固性树脂的比率进行分散、调整而成。将该涂布剂,以使热固性树脂的厚度达到2 μm 的方式涂布于基材10的PET层上,在基材10上形成了凹凸层20。

[0139] 通过凹版涂布,将丙烯酸系热塑性树脂,以使干燥后的膜厚达到2 μm 的方式涂布于凹凸层20上,形成了由热塑性树脂构成的密封剂层30。

[0140] 接着,准备了疏水涂布剂,该疏水涂布剂是将采用干式法进行过二甲基聚硅氧烷处理的疏水性二氧化硅微粒分散于甲醇中而成的溶液、与由混合四乙氧基硅烷 (TEOS) 和盐酸且进行水解反应而制成的二氧化硅溶胶溶液构成的二氧化硅溶胶粘合剂,以固体含量重量比为1:1进行混合而成。通过凹版涂布,将该疏水涂布剂,以使干燥后的膜厚达到1 μm 的方式涂布于由热塑性树脂构成的密封剂层30上,形成防附着层40,制成了实施例2的盖材料。

[0141] 盖材料制成后,通过SEM进行表面观察时,疏水性微粒的平均粒径为80nm。

[0142] <实施例3>

[0143] 除了作为热固性树脂使用双液体固化型丙烯酸系树脂外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了实施例3的盖材料。

[0144] <实施例4>

[0145] 除了作为凹凸形成粒子使用由丙烯酸树脂构成的平均粒径80 μm 的粒子外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了实施例4的盖材料。

[0146] <实施例5>

[0147] 除了作为凹凸形成粒子使用由苯乙烯树脂构成的平均粒径20 μm 的粒子外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了实施例5的盖材料。

[0148] <实施例6>

[0149] 除了作为疏水性微粒使用通过干式法进行过三甲基甲硅烷基处理的疏水性二氧化硅微粒外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了实施例6的盖材料。

[0150] 盖材料制成后,通过SEM进行表面观察时,疏水性微粒的平均粒径为60nm。

[0151] <实施例7>

[0152] 除使用了混合三异丙基铝与盐酸而成的材料来代替TEOS外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了实施例7的盖材料。

[0153] <实施例8>

[0154] 除了作为疏水性微粒使用通过湿式法对粒径大于实施例2的二氧化硅粒子进行过二甲基聚硅氧烷处理的疏水性二氧化硅微粒外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了实施例8的盖材料。

[0155] 盖材料制成后,通过SEM进行表面观察时,疏水性微粒的平均粒径为600nm。

[0156] <比较例1>

[0157] 在与实施例2同结构的基材10的PET层上,以不混入凹凸形成粒子且使干燥后的膜厚达到2 μm 的方式,涂布了双液体固化型聚酯系热固性树脂。进而,采用与实施例2同样的材

料和步骤,制成了比较例1的盖材料。

[0158] <比较例2>

[0159] 在与实施例2同结构的基材10的PET层上,以不混入凹凸形成粒子且使干燥后的膜厚达到 $2\mu\text{m}$ 的方式,涂布双液体固化型聚酯系热固性树脂,制成了热固性树脂层。准备了分散液,该分散液是,将由丙烯酸树脂构成的平均粒径 $15\mu\text{m}$ 的凹凸形成粒子,以8重量份的凹凸形成粒子相对于10重量份的热塑性树脂的比率,分散于丙烯酸系的热塑性树脂中进行调整而成。采用凹版涂布法,将该分散液,以使热塑性树脂层的干燥后的膜厚达到 $2\mu\text{m}$ 的方式涂布于热固性树脂层之上。基于此,在基材上形成了具有凹凸的热塑性树脂层。在该热塑性树脂层上,采用与实施例2同样的材料和步骤形成防附着层40,制成了比较例2的盖材料。

[0160] <比较例3>

[0161] 除了未形成防附着层40外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了比较例3的盖材料。

[0162] <比较例4>

[0163] 除了在凹凸层上使用由双液体固化型聚酯系热固性树脂和丙烯酸树脂构成的平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的凹凸形成粒子外,与实施例2同样地进行操作,制成了比较例4的盖材料。

[0164] <比较例5>

[0165] 除了作为凹凸形成粒子使用由双液体固化型聚酯系热固性树脂和丙烯酸树脂构成的平均粒径为 $120\mu\text{m}$ 的凹凸形成粒子外,采用与比较例4同样的材料和步骤制成了比较例5的盖材料。

[0166] <比较例6>

[0167] 除了作为疏水性微粒使用通过湿式法将与实施例8相比是大粒径的二氧化硅粒子进行过二甲基聚硅氧烷处理的疏水性二氧化硅微粒外,采用与实施例2同样的材料和步骤制成了比较例6的盖材料。

[0168] 盖材料制成后,通过SEM进行表面观察时,疏水性微粒的平均粒径为 1200nm 。

[0169] 相对于上述各实施例和各比较例的盖材料,施行了如下试验并评价了其性能。

[0170] a. 疏水性能试验

[0171] 在各实施例和各比较例的盖材料中,在设有防附着层的盖材料的面上,滴加水滴和酸奶(纯酸奶),一边慢慢倾斜盖材料,一边进行观察,通过目测评价了接触角、滚动角和不沾性能(排斥性)。针对水滴评价了接触角和滚动角,针对酸奶评价了不沾性能和滚动角。对水滴而言,是在盖材料上以微针滴加约 $4\mu\text{l}$,采用接触角测定器(CA-V,协和界面科学公司(Kyowa Interface Science Co.,Ltd.)制造)测定了接触角。另外,通过将盖材料倾斜来测定滚动角。对酸奶而言,是以滴管滴加约 0.1ml ,评价了不沾性能和滚动角。关于不沾性能,当倾斜盖材料时,若酸奶不残留地在盖材料上滚下,则评价为“良”;若在部分残留于盖材料上的状态下滴下,则评价为“不合格”。

[0172] b. 耐摩擦试验

[0173] 采用学振(Gakushin)试验机(依照JIS K 5701-1),在各盖材料的形成有防附着层的面上,将SUS(steel use stainless:不锈钢)制的头部以 200g 的载荷在推按状态下反复摩擦100次,观察盖材料的摩擦面的表面状态。另外,在摩擦面上滴加水,通过目测来测定了接触角和滚动角。

[0174] c. 表面粗糙度测定

[0175] 对表面粗糙度而言,是采用表面粗糙度仪(サーフコム130A,东京精密公司(TOKYO SEIMITSU CO.,LTD.)制造)实施二维测定,测量了JIS B0601定义的部位的表面粗糙度Rz(1994年)。

[0176] 将结果示于表3中。

[0177] 表3

[0178]

	接触角/ 滚动角 (水)	不沾性/ 滚动角 (酸奶)	疏水性 微粒 平均粒径 (nm)	表面粗糙度 Rz (μm)	学振试验结果	
					盖材料 表面观察	接触角 (水)
实施例 2	>150°/5°	良/10°	80	11	良好	>150°
实施例 3	>150°/5°	良/10°	80	10	良好	>150°
实施例 4	>150°/5°	良/10°	80	42	良好	>150°
实施例 5	>150°/5°	良/10°	80	18	良好	>150°
实施例 6	>150°/5°	良/20°	60	11	良好	>150°
实施例 7	>150°/5°	良/10°	80	10	良好	>150°
实施例 8	>150°/5°	良/20°	600	8.8	良好	>150°
比较例 1	130°/10°	良/30°	80	2.1	良好	130°
比较例 2	>150°/5°	良/10°	80	12	有伤痕、混 合粒子脱落	85°
比较例 3	90°/30°	不合格/-	-	13	有伤痕	<90°
比较例 4	120°/10°	良/30°	80	1.5	有伤痕	<90°
比较例 5	110°/30°	不合格/-	80	78	有伤痕、混 合粒子脱落	<90°
比较例 6	130°/30°	不合格/-	1200	9.0	良好	130°

[0179] 如表3所示,在实施例的盖材料中,均示出了高的防附着功能(疏水性能)。另外,在耐磨损试验中,通过学振试验机摩擦后在盖材料的表面上看不到伤痕,也未确认有凹凸形成粒子的脱落。基于以上情况显示出,防附着功能层(疏水功能层)和凹凸层的凹凸形成粒子得到了充分强度的支承。

[0180] 与此相对,在比较例1中没有通过凹凸形成粒子构成的凹凸,因此获得了比实施例稍差的防附着功能(疏水性能)的结果。

[0181] 另一方面,比较例2中示出了良好的防附着功能(疏水性能),但耐磨损试验中在摩擦后的表面上产生了伤痕。通过显微镜观察了摩擦后的表面,结果确认有凹凸形成粒子的脱落。

[0182] 对比较例3而言,疏水性能和耐磨损性均不充分。

[0183] 在比较例4中,盖材料的表面粗糙度Rz不充分,防附着功能(疏水功能)、耐磨耗性功能也均不充分。

[0184] 在比较例5中,在摩擦后的表面观察中,观察到了凹凸形成粒子的脱落。在此得到

了耐磨损性差的结果,被认为是凹凸形成粒子的形状过大从而在由热固性树脂构成的密封剂层内没有充分地掩埋大量凹凸形成粒子的情况所致。并且,由于防附着层容易集中于由凹凸形成粒子构成的凹凸层的谷部、且难以被涂布于凹凸形成粒子的山部,因此防附着功能(疏水功能)也不充分。

[0185] 在比较例6中,疏水性微粒的粒径大,因此与各实施例相比酸奶的不沾性不充分。

[0186] 附图标记的说明

[0187] 1A、1B 盖材料;

[0188] 10 基材层(基材);

[0189] 2 无机蒸镀膜;

[0190] 3 密封剂层;

[0191] 4 防附着层;

[0192] 5 疏水性微粒;

[0193] 6 粘合剂;

[0194] 7、52 被粘附体(包装容器的凸缘部);

[0195] 20 凹凸层;

[0196] 21 热固性树脂;

[0197] 22 凹凸形成粒子;

[0198] 30 热塑性树脂层;

[0199] 40 防附着层;

[0200] 50 容器主体;

[0201] 51 包装容器。

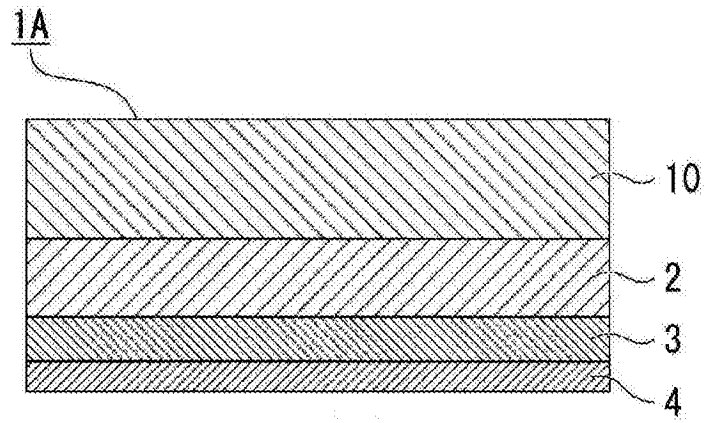


图1

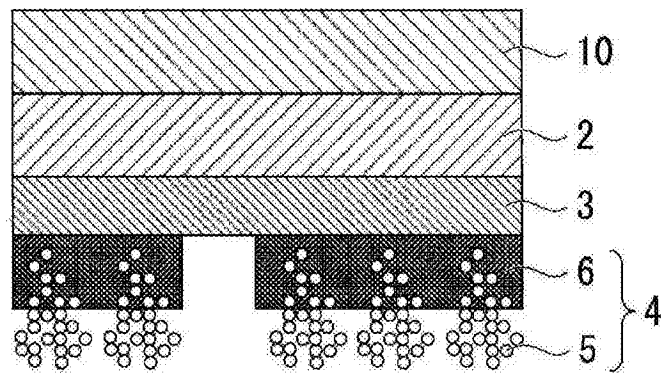


图2

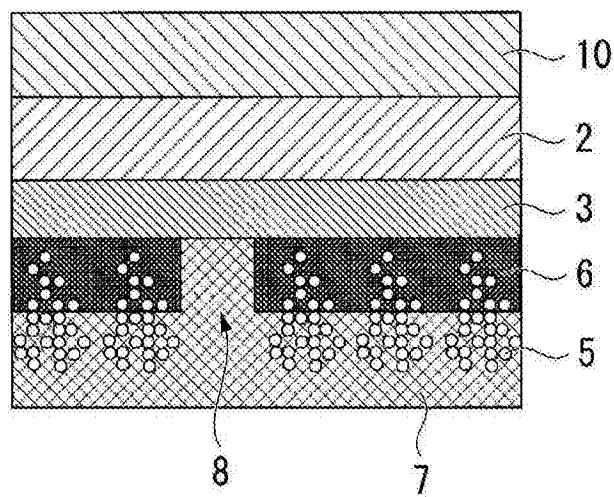


图3

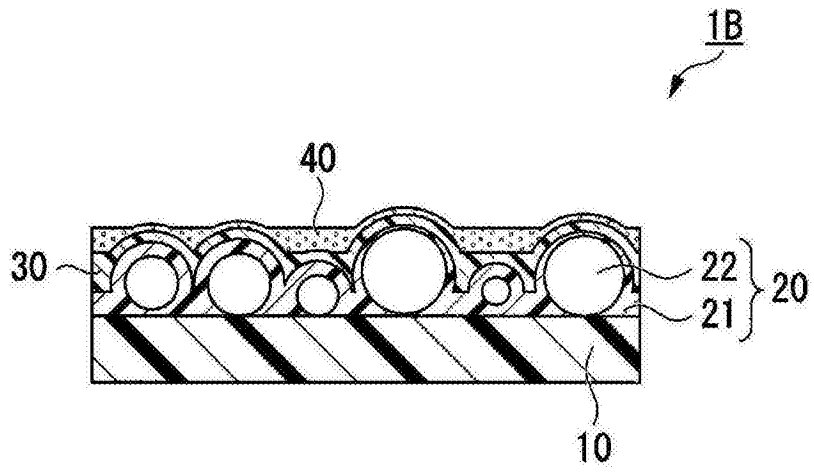


图4

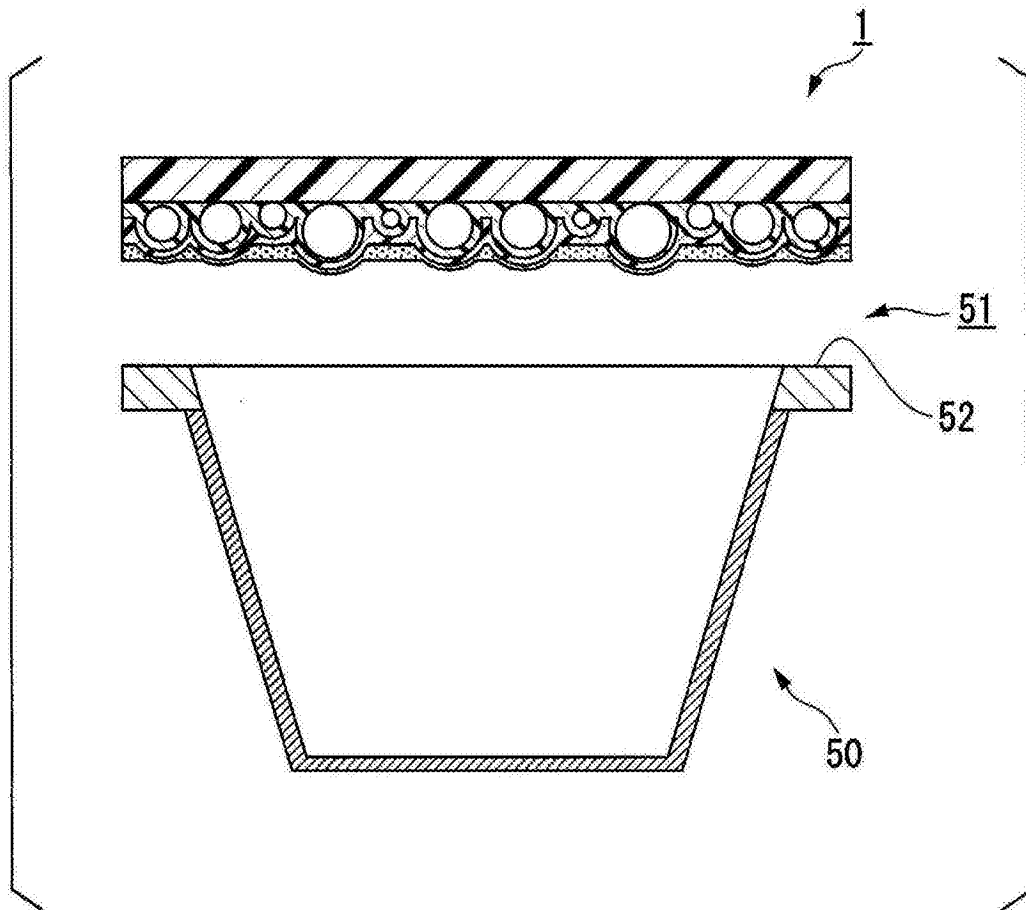


图5