[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B32B 27/30
C08J 7/04
C08L 33/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95102670.4

[45]授权公告日 2001 年 11 月 28 日

[11]授权公告号 CN 1075441C

[22]申请日 1995.1.26
[21]申请号 95102670.4
[30]优先权
[32]1994.1.26 [33]JP [31]23736/1994
[32]1994.12.19 [33]JP [31]334405/1994
[73]专利权人 吴羽化学工业株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 大场弘行 田中英明 佐藤智明
长谷川智久
[56]参考文献

EDE3702537A	1987. 6. 6	B32B5/16
EDE3702537A	1987. 6. 6	B32B5/16
WO9108152A	1991. 6.13	A22C13/00
WO9108152A	1991. 6.13	A22C13/00
审查员 陆建军

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 罗才希

权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 层压制品及其生产方法

[57]摘要

一种具有至少为二层的层合结构的层压制品，它包括阻气薄膜(A)和由热塑 性树脂形成的层(B)。阻气薄膜(A)与层(B)彼此被相连地层合。生产 上述的层压制品的方法包括形成阻气薄膜(A)的步骤，其中将含重量比为 9 5: 5 至 20: 80 至少为一种选自聚(甲基)丙烯酸及其部分中和产物的聚 (甲基)丙烯酸聚合物和糖类的溶液涂布在由热塑性树脂组成的层(B)上，干燥涂布的溶液而形成薄膜，然后在温度至少为 100℃下热处理该薄膜。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．一种具有至少为二层的层合结构的层压制品，它包括由至少为一种的选自由聚(甲基)丙烯酸和聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物组成的组中的聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖类、 二者的重量比为95:5～20:80的混合物形成的阻气薄膜(A)，在30℃和80%相对湿度的条件下测定时，该阻气薄膜(A)在经受热处理后的氧渗透常数为5.00 $\times 10^{-3}$ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下,和一层由热塑性树脂形成的层(B)，所说的薄膜(A)和层(B)被彼此相连地层合。

2．如权利要求1中所述的层压制品，其中的阻气薄膜(A)是不溶于沸水的耐水薄膜。

3．如权利要求1中所述的层压制品，其中的阻气薄膜(A)具有在30℃和80%相对湿度的条件下测定为1.25$\times 10^{-3}$ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下的氧渗透常数。

4．如权利要求1中所述的层压制品，其中的阻气薄膜(A)具有在30℃和80%相对湿度的条件下测定为1.25$\times 10^{-4}$ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下的氧渗透常数。

5．如权利要求1中所述的层压制品，其中的阻气薄膜(A)具有在30℃和80%相对湿度的条件下测定为1.25$\times 10^{-5}$ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下的氧渗透常数。

6．如权利要求1中所述的层压制品，其中聚(甲基) 丙烯酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物、 或其至少二种聚合物的混合物，并且其数均分子量范围为2000至250000。

7. 如权利要求1中所述的层压制品，其中聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物是通过用碱部分中和聚(甲基) 丙烯酸的羧基而得到的。

8. 如权利要求1中所述的层压制品，其中聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物具有不高于20%的中和度，所说的中和度是通过下式确定的：

中和度=(X/Y)×100 [%]

式中X是在1g部分中和的聚(甲基)丙烯酸中被中和的羧基的摩尔数，而Y是部分中和前在1g聚(甲基)丙烯酸中的羧基摩尔数。

9. 如权利要求1中所述的层压制品，其中的糖类是选自单糖、糖醇、低聚糖和多糖中的至少一种。

10. 如权利要求1中所述的层压制品，其中的糖类是溶于水的。

11. 如权利要求9中所述的层压制品，其中的多糖是淀粉。

12. 如权利要求11中所述的层压制品， 其中的淀粉是溶于水的改性淀粉。

13. 如权利要求1中所述的层压制品，其中阻气薄膜(A) 是由含重量比范围为90:10至40:60的聚(甲基) 丙烯酸聚合物与糖类的混合物形成的薄膜。

14. 如权利要求1中所述的层压制品，其中阻气薄膜(A) 是由含重量比范围为85:15至50:50的聚(甲基) 丙烯酸聚合物与糖类的混合物形成的薄膜。

15. 如权利要求1中所述的层压制品，其中由热塑性树脂形成的层(B)是一种由熔点或维卡软化点至少为180 ℃的热塑性树脂形成的耐热薄膜。

16. 如权利要求15中所述的层压制品， 其中由熔点或维卡软化点低于180℃的热塑性树脂形成的封合层(C) 被另外相连地层合到阻气薄膜(A)或耐热薄膜(B)上。

17. 如权利要求16中所述层压制品，它具有耐热薄膜(B)/ 阻气薄膜(A)/封合层(C)的层合结构。

18. 一种具有至少为二层的层合结构的层压制品的制造方法，它包括形成一具有在30℃和80%相对湿度的条件下测定为5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m^2·h·atm{Pa} 或以下的氧渗透常数的阻气薄膜(A)的步骤，其中含有重量比为95:5至20:80 的至少为一种的选自由聚(甲基)丙烯酸和聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物组成的组中的聚(甲基) 丙烯酸聚合物和糖类的溶液被涂布在热塑性树脂形成的层(B)上，干燥涂布的溶液而形成薄膜， 然后薄膜在至少为100℃(373K)的温度下经受热处理；

其中热处理是在干热气氛下在符合以下关系式(1)和(2)的热处理温度和热处理时间的条件下进行的：

(1) $\log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$

(2) $373 \leq T \leq 623$

式中t为热处理时间(分)，而T为热处理温度(K)，或

通过使干薄膜在热处理温度和热处理时间符合以下关系式(a)和(b) 的条件下与加热辊相接触而进行的：

(a) $\log t \geq -0.0041 \times T + 0.20$

(b) $373 \leq T \leq 623$

式中t指热处理时间(分)，T为热处理温度(K)；

所说的薄膜(A)和层(B)是彼此相连的。

19. 如权利要求18 中所述的方法，其中热处理是在干燥热气氛

中，在473～523K(200～250℃)下进行1～30分钟。

20．如权利要求18中所述的方法，其中热处理是在473 ～523 K(200～250℃)下将膜薄与加热辊相接触3～60秒种。

21．如权利要求18中所述的方法，其中聚(甲基)丙烯酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物、 或至少为其二种聚合物的混合物，并且具有范围为2000至250000 的数均分子量。

22．如权利要求18中所述的方法，其中聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物是通过用碱部分中和聚(甲基)丙烯酸的羧基而得到的，并具有不高于20%的中和度，所说的中和度是通过下式确定的：

中和度=(X/Y)×100 [%]

式中X是在1g部分中和的聚(甲基)丙烯酸中被中和的羧基的摩尔数，而Y是部分中和前在1g聚(甲基)丙烯酸中的羧基摩尔数。

23．如权利要求18中所述的方法，其中糖类是选自单糖、 糖醇、低聚糖和多糖中的至少一种。

24．如权利要求23中所述的方法，其中多糖为淀粉。

25．如权利要求18中所述的方法， 其中由热塑性树脂形成的层(B)是由熔点或维卡软化点至少为180 ℃的热塑性树脂形成的耐热薄膜。

26．如权利要求25中所述的方法， 该方法包括另外的将一由熔点或维卡软化点低于180℃的热塑性树脂形成的封合层(C) 相连地层合到阻气薄膜(A)或耐热薄膜(B)上的步骤。

27．如权利要求26中所述的方法，其中封合层(C)通过一粘合剂层而被层合到由耐热薄膜(B)和阻气薄膜(A) 形成的层合薄膜的阻气薄膜(A)的表面上。

说　明　书

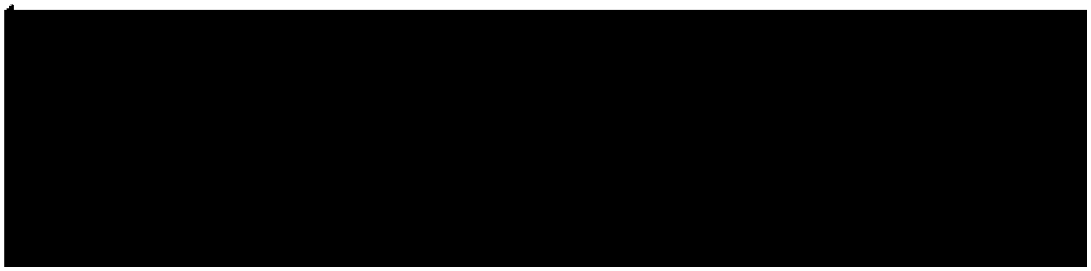
层压制品及其生产方法

本发明涉及卓越阻气性的层压制品及其生产方法，更具体地说涉及包括一层作为阻气层的、由含聚(甲基)丙烯酸和/或其部分被中和的产物和糖类的混合物形成的薄膜的多层层压制品，所述的薄膜具有卓越的耐水性和阻气性，及其生产方法。

本发明的层压制品适用作含大量的水和/或油的、与氧一起易于变质例如氧化的食品等的包装材料，因为阻气层具有卓越的耐水性(不溶于水和沸水)和阻氧气性，而通过一层或多层的其他层又可赋予它以耐热性、耐湿性、机械强度、密封性等等。

一般说来，要求包装材料具有防止内容物变质的作用。，特别是，在食品包装材料等领域，内容物是易于氧化变质的，因此要求包装材料具有卓越的阻氧气性。

在近代，例如，聚乙烯醇(PVA)薄膜、由乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的部分皂化产物(EVOH)形成的薄膜、聚偏二氯乙烯(PVDC)薄膜等等通常被用作包装材料领域中的卓越阻氧性薄膜。在这些薄膜中，PVDC薄膜具有这样的特性：它与PVA薄膜和EVOH薄膜不同，其阻气性几乎与湿度无关。然而，当PVDC薄膜被焚化时产生氯气，并由此引起环境问题。另一方面，干态时在通用的合成树脂薄膜中PVA薄膜是阻氧气性最好的。然而，PVA薄膜的缺点在于，在高湿度条件下由于吸收水份其阻氧气性大大地减弱，而且PVA薄膜还



溶于沸水。

聚(甲基) 丙烯酸或其部分中和的产物是水溶性聚合物并且通过流延法可由其溶液形成薄膜。在干燥条件下由聚(甲基) 丙烯酸形成的薄膜具有卓越的阻氧气性。然而， 这些薄膜显示出强的亲水性，因此在高湿度环境下其阻氧气性明显地被减弱， 此外这些薄膜也易溶于水。

在美国专利第2169250号中，介绍在PVA 水溶液中聚合甲基丙烯酸单体，将生成的聚甲基丙烯酸和PVA的反应混合物流延到玻璃板上，蒸发掉水，然后在140℃加热干薄膜5分钟，由此使PVA与聚甲基丙烯酸反应而得到水不溶性薄膜(实施例Ⅰ)。 按照这样的热处理条件，制成的薄膜可在水中不溶解。然而， 通过这样的热处理条件不能获得在高湿度条件下显示卓越阻氧气性的任何薄膜。

另一方面，淀粉类似于聚(甲基)丙烯酸是一种亲水性聚合物。具有卓越的水溶性的那些可以通过流延法方便地由其水溶液形成薄膜。由淀粉形成的薄膜具有卓越的耐油性和阻氧气性， 但其缺点是它们显示出强的亲水性， 并且因此在高湿度条件下其阻氧性方面明显地下降，此外淀粉薄膜在机械强度和耐水性方面均很差。

近来已提出一些由淀粉和各种热塑性树脂的混合物生产薄膜或片材的建议(例如， 日本公开特许第90339/1992 号、 第100913/1992 号、 第114044/1992 号、 第114043/1992 号、 第132748/1992号、第93092/1993号和第92507/1993号)。然而， 在高湿度条件下这些薄膜在耐水性或阻氧气性方面仍然是不足的。

本发明人重复进行一项生产在高湿度条件下具有卓越的耐水性和阻氧气性的薄膜的研究。结果发现，当薄膜是由聚(甲基) 丙

烯酸和/或其部分中和产物和糖类诸如淀粉的混合物形成并在特定的条件下对所得的薄膜进行热处理时，与分别由各别组分所形成的薄膜(美国专利申请第08/324541号)相比，能得到甚至在高湿度条件下、更不用说在干态条件下显示出明显改进的阻氧气性的薄膜。然而由此获得的结构单一的薄膜在封合性、机械强度、耐湿性等等方面是不充分的，而这些性能是包装材料所必须的。因此要求对其作进一步的改进。

本发明的目的是提供一种包括作为阻气层的、在高湿度条件下高耐水性和卓越阻氧气性的薄膜的多层层压制品。

更具体地说，本发明的目的是提供一种包括作为阻气层的、一层由含聚(甲基)丙烯酸和/或其一种部分被中和的产物和糖类诸如淀粉的混合物形成的高耐水性和卓越阻氧气性的薄膜的多层层压制品。

本发明人已进行了一项旨在实现上述目的的广泛研究。，结果发现，一种具有至少为二层的层压结构的层压制品，它包括作为阻气层的、由聚(甲基)丙烯酸和/或其部分中和产物和糖类的混合物形成的并经受在特定条件下热处理的薄膜，所说的薄膜具有高的耐水性和卓越的阻氧气性，并且它设置有一由热塑性树脂形成的、与阻气层相连接的层，这种层压制品是合乎以上目的的。

基于这一发现现已完成本发明。

根据本发明，从而提供一种具有至少为二层的层合结构的层压制品，该层压制品包括一由含至少为一种的选自由聚(甲基)丙烯酸和聚(甲基)丙烯酸的部分中和的产物组成的组中的聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖类、二者的重量比为95:5～20:80的混合物形成

的阻气薄膜(A)，在30℃和相对湿度80%的条件下测定时，该阻气薄膜(A)的氧渗透常数为5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下，和一由热塑性树脂形成的层(B)，所说的薄膜(A)和层(B)被相连彼此地层合。

根据本发明还提供一种生产具有至少为二层的层压结构的层压制品的方法，该方法包括形成具有在30℃和80%相对湿度的条件下测定为5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下的氧渗透常数的阻气薄膜(A)的步骤，其中一种含有至少为一种的选自由聚(甲基)丙烯酸和部分中和的聚(甲基)丙烯酸产物组成的组中的聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖类、二者的重量比为95:5～20:80的溶液被涂于由热塑性树脂形成的层(B)上，对涂覆的溶液进行干燥而形成薄膜，然后在至少为100℃(373K)的温度下使薄膜经受热处理，所说的薄膜(A)和层(B)是彼此相连的。

图1为就以不同的部分中和的PAA产物与可溶性淀粉的混合比所得的热处理薄膜而言显示聚(甲基)丙烯酸(PAA)的部分中和产物与可溶性淀粉的重量比和透氧度之间关系的曲线；以及

图2为就以不同的热处理温度所得的、由部分中和的PAA产物和可溶性淀粉的混合物形成的热处理薄膜而言显示热处理温度、热处理时间与透氧度三者之间关系的曲线。

下面将对本发明作详细的介绍。

阻气薄膜：

在本发明中，阻气薄膜是以重量比为95:5至20:80的聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖类的混合物形成的，其在30℃和80%相对湿度的条件下测定的氧(氧气)渗透常数为5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m²·

h • atm{Pa}或以下，该阻气薄膜被用作层压制品的阻气层。

在本发明的实践中有用的聚(甲基) 丙烯酸是其分子中具有至少为二个羧基的化合物。其具体的例子包括聚丙烯酸、 聚甲基丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物、 以及它们的至少为二种的聚合物的混合物。 其优选的例子可以被提及的是丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物以及它们的共聚物。聚(甲基) 丙烯酸的数均分子量优选为2000至250000。

聚(甲基)丙烯酸的部分中和产物可通过用碱部分中和聚(甲基)丙烯酸的羧基(即，形成羧酸盐)而获得。作为碱的例子，可以提及的是碱金属氢氧化物，例如氢氧化钠、氢氧化锂和氢氧化钾， 氢氧化铵，等等。部分中和产物通常是通过将碱添加到聚(甲基) 丙烯酸的水溶液而得到的。这种部分中和产物是以碱金属盐、 铵盐或类似物形式被提供的。

想望的中和度可通过控制聚(甲基) 丙烯酸与碱的定量比而达到。聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物的中和度最好根据所得薄膜的阻氧性高低来选定。当中和度为0～20%时， 通过适当地选择热处理条件和二种组分之间的混合比可以获得卓越阻气性的薄膜。然而，当中和度超过20%时，阻氧气性显示下降趋势。因此，想望的是通常将聚(甲基) 丙烯酸的部分中和产物的中和度保持在不超过20%、优选不高于15%、而更优选为5～15%， 这是从改进阻气性观点来看的。

顺便要提及的是，中和度可通过以下的公式来确定：

中和度=(X/Y)×100[%]

式中X指在1g的部分中和的聚(甲基)丙烯酸中被中和的羧基摩

尔数，而Y代表在部分中和前在1g的聚(甲基)丙烯酸中的羧基的摩尔数。

糖类:

在本发明中，单糖、低聚糖和多糖被作为糖类(也被称为碳水化合物)使用。糖醇和糖类的各种取代产物和衍生物也被包括在这些糖类中。这些糖类最好是可溶于水的。

<单糖>

单糖是糖类的基本物质，它们不能通过水介分解成更简单的分子，并作为低聚糖和多糖的基本单元。单糖通常是以通式$C_nH_{2n}O_n$表示。其中，碳原子数(n)为2、3、4、5、6、7、8、9或10的分别被称为二糖、三糖、四糖、戊糖、己糖、庚糖、辛糖、壬糖和癸糖。

单糖被分成二类，具有醛基团的为醛糖，具有酮基团的为酮糖。其中n为3或以上的单糖具有至少为一个的不对称碳原子。因此，按照不对称碳原子的数目存在许多立体异构体。然而，只有部分的立体异构体的性质是已知的。天然存在的许多单糖属戊糖和己糖。

作为本发明中使用的单糖，优选的是属于n=5或以上的链型多元醇的醛类的醛糖，因为它们大量天然地存在。这样的单糖之例子包括葡萄糖、甘露糖、半乳糖和木糖。在它们之中，葡萄糖和半乳糖为更佳。这些单糖既可单独使用也可将它们混合使用。

<糖醇>

糖醇是通过还原醛糖或酮糖而得到的多羟基链烷烃。

作为在本发明中使用的糖醇，优选使用链型多元醇。这样的

糖醇可用通式$C_nH_{2n+1}O_n$表示。其中n为3、4、5、6、7、8、 9 或10的糖醇分别被称为三糖醇、四糖醇、戊糖醇、己糖醇、庚糖醇、辛糖醇、壬糖醇或癸糖醇。 根据不对称碳原子数目在各别的糖醇中存在许多立体异体。

在本发明中，优选使用n=3～6的糖醇。 作为这类糖醇的具体例子可以提及的有山梨醇、甘露糖醇、半乳糖醇、木糖醇、 赤藓醇和甘油。这些糖醇既可单独使用也可将它们混合使用。

<低聚糖>

具有通过配糖键而被连接的2至约10个单糖单元的结构的化合物被称为低聚糖。低聚糖被分为二糖、三糖、四糖、戊糖等等，这是根据被连接的单糖单元数目而分的。 作为其具体的例子可以提及的有蔗糖、乳糖、海藻糖、纤维素二糖、麦芽糖、 棉子糖和水苏糖。 通过在其端位醇化低聚糖而得到的那些端位被醇化的低聚糖，例如，麦芽糖醇也可被使用。

<多糖>

多糖是通过单糖的多糖基化作用而得到的高分子化合物(聚合度：10或更多)的通称。在多糖中，由一种单糖单元组成的聚合物被称为均多糖(均聚糖)， 而由二种或更多种单糖单元组成的聚合物被称为异多糖(异聚糖)。多糖以贮藏多糖(淀粉及类似物)、 结构多糖(纤维素及类似物)和功能多糖(肝素及类似物) 形式广泛地存在于动物。植物和微生物中。

天然的多糖是主要含有作为结构单元的、 通过配糖键而被连接成线型、支化或环状结构的己醛糖和戊醛糖的高分子化合物。己醛糖和戊醛糖中的每一种都通过分子内的在C_1位置的醛基团和

在C_5位置的羟基之间的半缩醛连接形成被称为吡喃糖环的6元环结构。 在天然的多糖分子中己醛糖和戊醛糖主要具有这种吡喃糖环结构。

作为天然多糖的结构单元的己醛糖和戊醛糖， 除了中性单糖外，还包括天然中性单糖的硫酸酯、磷酸酯和其他有机酸酯、 其中在单糖中仅仅是伯羟基已被氧化成羧基的糖醛酸、 其中戊醛糖中C_2位的羟基已被氨基所取代的己糖胺、 以及作为其衍生物形式的N-乙酰己糖胺、 以及通过在C_3和C_6位上的羟基之间的脱水反应而得到的3,6-醚化的己醛糖。

天然多糖广泛地分布在动物和植物界中， 并在植物中作为被包括或未被包括在高等植物和海藻的细胞壁组织中的组分， 和微生物细胞的基本组分而存在。 未被包括在高等植物和海藻的细胞壁组织中的天然多糖包括被含在细胞液中的粘质和贮藏物质如淀粉。在动物界中， 它们作为贮藏物质诸如糖原和粘液基本组分诸如肝素和硫酸软骨素而存在。

天然的多糖按其基本组分被分为中性多糖、 酸性多糖和碱性多糖。中性多糖包括作为均多糖的甘露聚糖和葡聚糖。此外， 作为异多糖，那些仅有己糖组成的被含于魔芋和瓜拉那糊(guaran)中，而那些仅有戊糖组成的被含于木聚糖和阿拉伯木聚糖中。 另一方面，那些既含己糖又含戊糖的已知含于罗望子果中。就酸性多糖而言，有一些只含单一的糖醛酸，或半乳糖醛酸和中性单糖，而另一些为含葡糖醛酸和中性单糖， 它们分别包括木槿属木薯（Hibiscus manihot ）和果胶 ， 以及春香菊和 Asparagus cochinchinensis。除此之外，还有含中性单糖的硫酸酯、磷酸酯、

其他有机酸酯或甲基醚，或3,6-醚化的己醛糖的酸性多糖。 碱性多糖包括那些含葡糖胺或半乳糖胺作为基本组分的多糖。

除了这些天然多糖外， 用于本发明的多糖还有通过在固相或液相或固—液混合相中用于各个多糖用作催化剂的有机酸、 无机酸或水解酶，如果需要的话还在热的条件下， 水解这些天然多糖所得的那些产物， 以及通过进一步改性上述的天然多糖及其水解产物所得的产物。

天然多糖及其水解产物的典型改性包括:

(1) 用无机或有机酸酯化，或醚化诸如烯丙基醚化、 甲基醚化或羧甲基醚化;

(2) 阳离子化处理: 例如，天然多糖或其水解产物与2- 二乙氨乙基氯或2,3-环氧丙基三甲基氯化铵反应;

(3) 交联处理: 例如，使用甲醛、表氯醇、 磷酸或丙烯醛交联; 和

(4) 接枝处理: 例如， 天然多糖或其水解产物与各种单体的接枝聚合。单体的例子包括醋酸乙烯、丙酸乙烯、 叔丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羟烷酯、(甲基)丙烯酸乙氧烷酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(2-羟基-3-氯丙)酯、(甲基)丙烯酸(二甲基氨乙)酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、苯乙烯、马来酐和衣康酸。

在这些天然的多糖及其水解产物和它们的改性产物中， 溶于水者被优选使用。 在水溶性的天然多糖及其水解产物和它们的改性产物中，含有作为基本组分的葡萄糖的均多糖更被优选使用。

这类由葡萄糖组成的均多糖的例子包括淀粉、纤维素、 葡聚糖、支链淀粉、水溶性的几丁质和脱乙酰几丁质。

在本发明中， 可以使用其相应的糖醇以代替天然多糖及其水解产物和它们的改性产物。在本说明书中， 天然多糖及其水解产物和它们的改性产物的糖醇是指那些其中在每一聚合物的可还原端的C_1位上的羰基已被还原成醇者。此外，糖类诸如环糊精， 其中单糖的分子链已成环状连接，也可被用于本发明。 本发明中所用的多糖既可以单独一种使用也可将它们混合地使用。

<淀粉>

淀粉已被包括在上述的多糖中。然而， 在下文中将对本发明中所用的淀粉作更详细的介绍。

本发明中使用的淀粉包括原淀粉(未改性的淀粉) 诸如小麦淀粉、玉米淀粉、蜡状玉米淀粉、马铃薯淀粉、木薯淀粉、 大米淀粉、白薯淀粉和西谷淀粉，以及除此以外的各种改性淀粉。

改性淀粉的例子包括：(1)物理改性淀粉诸如α-淀粉、 分离与提纯的直链淀粉、分离与提纯的枝链淀粉、以及湿热处理淀粉，(2)酶改性淀粉诸如水解糊精、酶解的糊精和直链淀粉，(3) 化学分解和改性淀粉诸如酸处理淀粉、次氯酸氧化淀粉和淀粉二醛，(4)化学改性淀粉诸如酯化淀粉(乙酸淀粉、丁二酸淀粉、 硝酸淀粉、磷酸淀粉、脲磷酸淀粉、黄原酸淀粉、乙酰乙酸淀粉等等)，醚化淀粉(淀粉烯丙基醚、淀粉甲基醚、淀粉羧甲基醚、淀粉羟乙基醚、淀粉羟丙基醚等等)，阳离子淀粉(淀粉与2- 二乙基氨乙基氯的反应产物、淀粉与2,3- 环氧丙基三甲基氯化铵等等的反应产物)，以及交联淀粉(甲醛交联淀粉、表氯醇交联淀粉、 磷酸交联

淀粉、丙烯醛交联淀粉等等，和(5)通过将一种单体聚合接枝到各种淀粉上而得到的接枝改性淀粉。[典型的单体包括乙酸乙烯、丙酸乙烯、叔丁基乙烯基醚、(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸羟烷酯、(甲基)丙烯酯乙氧烷酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸(2-羟基-3-氯丙)酯、(甲基)丙烯酸(二甲基氨乙)酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、苯乙烯、马来酐和衣康酸]。

在这些类淀粉中，溶于水的改性淀粉被优选。淀粉可含有水。这些类淀粉既可单独地使用也可混合使用。

阻气薄膜(A)的形成：

为了得到聚(甲基)丙烯酸聚合物与糖类的混合物，在一种方法中是将二种组分溶于水中；在另一种方法中是将各组分的水溶液相混合；在又一种方法中，将(甲基)丙烯酸单体在糖类的水溶液中被聚合，然后，如果需要的话，用碱等中和所生成的聚合物。当聚(甲基)丙烯酸聚合物与糖类被溶于水中时，可以形成紧密混合物溶液。除水外，溶剂诸如醇或水与醇等的混合溶剂可以被使用。

对由这些组分的混合物形成薄膜的方法没有特别的限制。然而典型的成膜法包括：溶剂流延法，其中混合物的水溶液通过流延等被涂于支承物诸如玻璃板或塑料薄膜上，然后干燥混合物而形成薄膜；挤塑法，其中含有高浓度的溶于水中的混合物的液体通过挤塑机穿过窄缝以薄膜形状被流延在转鼓或皮带上同时卸压，然后在转鼓或皮带等等上干燥制得的含水薄膜。在这些成膜法中，优选使用溶剂流延法，因为此法能方便地制得具有卓越透明度的

干薄膜。

在使用溶剂流延法的情况中，溶液的固体物浓度一般被调整到1～30%重量左右、优选为5～30%重量。当制备高浓度的溶于水中的混合物的水溶液或液体时，除了水之外，如果需要的话，可适当地添加溶剂例如醇、软化剂等等。事先还可将增塑剂、热稳定剂和/或其他助剂掺合到至少其中一种组分中。对薄膜的厚度没有特别的限制，因此薄膜厚度按预定的最终应用的需要而适当地确定。然而，薄膜厚度通常可在0.1～500μm之间、优选为0.5～100μm、更优选为0.5～50μm。

聚(甲基)丙烯酸聚合物与糖类的重量混合比为95:5至20:80、优选为90:10至40:60、更优选为85:15至50:50，这是从提高阻氧气性来考虑的。甚至在高湿度条件下显示出卓越阻气性的薄膜可以通过调整在此范围内的混合比来获得。

为了由聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖类的混合物制得具有卓越的耐水性和阻氧气性的薄膜，必须在由混合物溶液形成薄膜之后，在特定条件下对制得的干薄膜进行热处理。当预想形成低透氧度的薄膜时，如果热处理温度高的话处理时间可相对地缩短。然而，当处理温度降低时就取较长的时间。为了提供甚至在高湿度条件下可实际使用的薄膜，希望在薄膜厚度为3μm、30℃和80%RH条件下测得的薄膜的透氧度为400ml(STP)/m^2·日·atm{Pa}或以下。此透氧度相当于氧渗透常数为5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m^2·h·atm{Pa}或以下。

因此，从有关热处理温度、热处理时间和透氧度的实验数据业已得出，为了使由聚(甲基)丙烯酸和糖类的混合物形成的薄膜

之氧渗透常数不高于以上值， 干薄膜必须在干热气氛下在满足以下关系式(1)和(2)的热处理温度和热处理时间的条件经受热处理：

(1) $\log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$

(2) $373 \leq T \leq 623$

式中t指热处理时间(分)，T代表热处理温度(K)。这样的热处理使干薄膜不溶于水和沸水，由此赋予制成的阻气薄膜以耐水性。

例如， 这样的热处理可以通过将薄膜或支承物与该薄膜的层压制品放置在温度控制在预定温度的炉中经受一段预定时间来进行。另外，这种热处理也可连续地进行：在固定的时间内， 使薄膜或支承物与该薄膜的层压制品穿过被控制在预定温度的炉子。

在本发明中， 为了达到更好的阻氧气性并由此使透氧度减低到30℃和80%RH(薄膜厚度：3μm)条件下测定时为100ml(STP)/m^2·日·atm{Pa}或以下，仅须应用符合代替关系式(1)的以下关系式(3)的热处理条件：

((3) $\log t \geq -0.0631 \times T + 29.32$

式中的T符合关系式(2)。

应用符合关系式(3)的热处理条件能提供具有透氧度(在30 ℃和80%RH条件下测定)为1.25×10^{-3}ml(STP)·cm/m^2·h·atm{Pa}或以下的耐水、阻气薄膜。

为了获得阻氧气性并由此使透氧度减低到在30℃和80%RH条件下测定时(薄膜厚度： 3μm)为10ml(STP)/m^2·日·atm{Pa}或以下，仅须使用符合代替关系式(1)的以下关系式(4)的热处理条件：

(4) $\log t \geq -0.0645 \times T + 30.71$

式中的T符合关系式(2)。

应用符合关系式(4)的热处理条件能提供具有氧渗透常数(在30℃和80%RH条件下测定)为1.25×10^{-4}ml(STP)·cm/m^2·h·atm{Pa}或以下的耐水、阻气薄膜。

为了获得阻氧气性并由此使透氧度减低到在30℃和80%RH条件下测定时(薄膜厚度：3μm)为1ml(STP)/m^2·日·atm{Pa}或以下，仅须使用符合代替关系式(1)的以下关系式(5)的热处理条件：

(5) $\log t \geq -0.0659\times T+32.11$

式中的T符合关系式(2)。

应用符合关系式(5)的热处理条件能提供具有氧渗透常数(在30℃和80%RH条件下测定)为1.25×10^{-5}ml(STP)·cm/m^2·h·atm{Pa}或以下的耐水阻气薄膜。

除了在炉中的干热气氛外，例如在一种方法中还可使干薄膜与一加热辊或一组加热辊或类似的热处理装置相接触。

与在干热气氛中的热处理相比，当干薄膜与热辊相接触时，能在较短的时间有效地进行热处理。当热处理是通过热辊装置进行时，可以通过对由聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖类的混合物的干薄膜进行在符合以下的关系式(a)和(b)的条件下的热处理，得到氧渗透常数(在30℃和80%的条件下测定)为1.25×10^{-3}ml(STP)·cm/m^2·h·atm{Pa}或以下的耐水、阻气薄膜：

(a) $\log t \geq -0.0041\times T+0.20$

(b) $373 \leq T \leq 623$

式中t指热处理时间(分)，T代表热处理温度(K)。

为了得到具有氧渗透常数(在30℃和80%RH条件下测定)为1.25×10^{-4}ml(STP)·cm/m^2·h·atm{Pa}或以下的耐水、阻气薄

膜，仅须进行在符合代替关系式(a)的以下关系式(c) 的条件的热处理：

(c) $\log t \geq -0.0344 \times T + 15.9$

式中T符合关系式(b)。

为了得到具有氧渗透常数(在30℃和80%RHF)为1.25×10^{-5}ml (STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下的耐水、阻气薄膜，仅须进行在符合代替关系式(a)的以下关系式(d)的条件的热处理：

(d) $\log t \geq -0.0648 \times T + 31.6$

式中T符合关系式(b)。

薄膜的氧渗透常数[ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}]可通过将3μm厚的薄膜的透氧度乘以1.25×10^{-5}·cm而得到。

在两种方法中，热处理温度(T)是从373K(100℃)至623K(350℃)的范围中选取的。然而，如果热处理温度处于较低的温度范围内的话，为了达到想望的阻气性就取非常长的热处理时间，结果降低了生产率。随着热处理温度的提高，在较短的热处理时间内能得到具有高阻气性的薄膜。然而，如果温度太高的话，薄膜可能会发生变色和/或分解。因此，热处理温度(T)的上限最好为573K(300℃)。另一方面，热处理温度(T)的下限优选为433K(160℃)。

在预定的热处理温度下，热处理时间的下限最好定在能得到具有氧渗透常数(在30℃和80%RH)为5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa}或以下的耐水、阻气薄膜所需的时间内，而热处理时间的上限被定在薄膜既不发生变色又不出现分解所需的时间内。

在干热气氛中的热处理条件优选定于433～523K(160～250℃)和4小时到1分钟，更优选为453～523K(180～250℃)和2小时到1分

钟，最优选为473～523K(200～250℃)和30分钟到1分钟。

通过与加热部件例如热辊相接触的热处理条件优选被定于433～523K(160～250℃)和180秒钟到1秒钟，更优选为453～523K(180～250℃)和120秒钟到3秒钟，最优选为473～523K(200～250℃)和60秒钟到3秒钟。

在两种热处理条件中，如果热处理温度低的话热处理进行时间就长。随着热处理温度的提高热处理时间就缩短。另一方面，在达到想望的阻氧气性和耐水性的热处理时间时，在所使用的预定的热处理温度下薄膜既不能发生变色也不能出现破坏。从生产率的观点考虑，最好使用处于上述热处理条件中的较高的热处理温度和较短的热处理时间。

应用本发明的热处理条件能由聚(甲基)丙烯酸聚合物和糖类的混合物制成甚至在高湿度的条件下显示高的阻氧气性的薄膜。通过热处理，这种薄膜还具有良好的耐水性并由此而不溶于水和沸水中。

本发明的层压制品具有至少为二层的层合结构，其中上述的阻气薄膜(A)与由热塑性树脂形成的层(B)相连地层合。

对所用的热塑性树脂没有特别的限制。可提及的热塑性树脂的例子有聚酯例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)；聚酰胺例如耐纶6、耐纶66、耐纶12、耐纶6·66共聚物和耐纶6·12共聚物；聚烯烃例如低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、乙烯—醋酸乙烯共聚物、聚丙烯、乙烯—丙烯酸共聚物、乙烯—丙烯酸盐共聚物和乙烯—丙烯酸乙酯共聚物；聚氯乙烯；聚偏二氯乙烯；以及聚亚苯基硫醚。

这些不同的热塑性树脂层(薄膜、片材等)层合在阻气薄膜(A)上能提供卓越的阻气性与各种特性和功能相结合的阻气层压制品，这些特性和功能例如，高耐热性、耐化学性、耐油性、机械强度、密封性、耐天候老化性和耐湿性、阻气膜的保护作用、 以及在二次加工良好的机械加工性， 例如当这种阻气薄膜被层合在由具有良好的热封合性的热塑性树脂如聚烯烃形成的薄膜上时， 能得到将高阻气性与良好的热封合性相结合的层压制品。此外， 当被层合在耐热的薄膜上时，能获得具有高耐热性和韧性的层压制品。

阻气薄膜(A)与热塑性树脂形成的层(B)之层合可以通过粘合剂层或无需任何粘合剂层，通过已知的层合方法例如涂布法、 干层合法或挤出贴面法来进行。在涂布法(包括流延法)中， 通过装置例如气刀刮涂机、吻涂机、计量刮条涂布机、凹槽辊涂布机、 逆辊涂布机、 蘸涂机或口模式涂布机或它们的结合将一层预定厚度的聚(甲基) 丙烯酸聚合物和糖类的混合物溶液涂布到热塑性树脂层上。然后使用拱型干燥器、直浴干燥器(Straight bath dryer)、塔式干燥器或鼓型干燥器通过吹入热空气、 红外辐照等等或它们的结合蒸发掉被涂布溶液中的水，由此形成干薄膜。此后， 对薄膜进行热处理。

在干层合法中， 阻气薄膜和由热塑性树脂形成的薄膜或片材相互被层合。在挤出贴面法中， 将热塑性树脂熔体挤出贴涂在阻气薄膜上而形成一层。

考虑到这样的事实，即阻气薄膜(A)通常是通过溶剂流延法将混合物溶液流延在支承物上和通过干燥溶液而形成的， 然后在高温下对干薄膜进行热处理，但单一的阻气薄膜(A)的韧性不足。因

此，最好使用耐热薄膜例如拉伸的PET薄膜、拉伸的耐纶薄膜或拉伸的聚丙烯薄膜作为支承物，通过溶剂流延法和随后的热处理在此支承物上形成阻气薄膜(A)。在耐热薄膜中，由热塑性树脂例如熔点或维卡软化点至少为180℃的PET或耐纶6形成的耐热薄膜尤被优选使用，因为它们的尺寸稳定性良好并且与阻气薄膜(A)能形成紧密粘合的层压制品。顺此要提及的是，熔点和维卡软化点可以分别按JIS K-7121和JIS K-7206测定。

本发明的层压制品并不限于那些具有阻气薄膜(A)和热塑性树脂层(B)的二层结构的层压制品，并且可层合一层或多层的其他层。作为其他层的例子可以提及的是玻璃片和塑料片。除此之外，阻气薄膜(A)可被夹在相同或不同的热塑性树脂层之间而得到在阻气性对湿度的依赖性、机械强度、耐水性等等方面有所改进的层压制品。此外，还可设置各种薄膜和涂层而赋予层压制品以其他功能例如光泽、抗结雾性和紫外线屏蔽性。

如果在阻气薄膜和耐热薄膜的层压制品中的耐热薄膜的密封性不足的话，可在层压制品上层合一具有良好密封性的热塑性树脂的附加层而赋予层压制品以良好的密封性。包装材料的封合法通常包括热封合、脉冲热封合、高频封合、超声封合等等。因此封合层最好是由适应所用的封合法的热塑性树脂形成的。

在包装材料中，通常使用热封合。能热封合的封合层的例子包括由聚烯烃诸如低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、乙烯—醋酸乙烯共聚物、聚丙烯、乙烯—丙烯酸共聚物、乙烯—丙烯酸盐共聚物和乙烯—丙烯酸乙酯共聚物，耐纶共聚物诸如耐纶6·66共聚物和耐纶6·12共聚物，等等形成的层。

作为封合法，高频封合也是经常被使用的。 能够高频封合的封合层的例子包括由聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、耐纶6和耐纶66形成的层。

具有封合性的热塑性树脂可根据预定的最终应用的需要适当地选择。然而，最好使用熔点或维卡软化点不低于180℃的热塑性树脂，因为由此一般可方便地制得封合强度至少为2Kg·f(15mm宽)的层压制品。

在密封层为附加层合在阻气薄膜和耐热薄膜的层压制品上的情况时， 封合层通过粘合剂层或无需粘合剂层而被相连地层合到阻气薄膜或耐热薄膜上。如果需要的话， 在未被封合层层合的面上可以层合另外的层。

如果各个层间的粘合不足的话，在它们之间可设置粘合剂层。作为用作粘合剂层的粘合剂， 可被提及的是各种各样的粘合剂例如聚氨酯基粘合剂、丙烯酸基粘合剂和聚酯基粘合剂， 它们通常被用于各种薄膜的干层合等。

根据本发明，如果需要的话，各种各样的添加剂诸如抗氧剂、润滑剂、紫外线吸收剂、颜料、 填料以及抗静电剂均可被添加到各个层中。

在本发明的层压制品中，阻气薄膜(A)的厚度如以上所述。对由热塑性树脂形成的层(B)的厚度没有特别的限制。然而，从机械强度、柔软性和经济角度等考虑它通常为5～1000μm、 优选为10～100μm。在层(B)是由作为封合层的热塑性树脂形成的情况，或在封合层是与由热塑性树脂形成的层(B)分离地设置的情况，对封合层的厚度没有特别限制。然而，从封合强度、柔软性、 经济等

方面考虑，封合层的厚度一般为5～1000μm、优选为10～100μm。

根据本发明层压制品的层合结构如以上所述。作为其典型的结构，可以提及的有(1)阻气薄膜/热塑性树脂层，(2) 耐热薄膜/阻气薄膜/封合层和(3)封合层/耐热薄膜/阻气薄膜。然而，层压制品并不仅仅限于这些结构。如果需要的话，可以另外设置一附加层，或者可以形成包括至少二套的阻气薄膜/热塑性树脂层的多层层压制品。

本发明的层压制品的生产方法已作介绍。然而，作为特别优选的实施方案可以提及的是一种生产具有至少为二层的层合结构的层压制品的方法，该方法包括形成具有在30℃ 和80%RH 条件下测定为5.00×10^{-3}ml(STP)·cm/m²·h·atm{Pa} 或以下的氧渗透常数的阻气薄膜(A)的步骤，其中一种含聚(甲基)丙烯酸和糖类、二者的重量比为95:5～20:80的溶液被涂于由热塑性树脂形成的层(B)上，干燥涂布的溶液而形成薄膜，然后在至少为100℃(373K)的温度下使薄膜经受热处理，所说的薄膜(A)和层(B) 是彼此相连的。

热处理条件已如上所述。为了快速进行热处理，最好还使用作为层(B)的由热塑性树脂形成的耐热薄膜。如果由热塑性树脂形成的层(B)缺乏封合性或封合性不足的话，可将一具有良好封合性的层另外层合到如此得到的、由阻气薄膜(A)和热塑性树脂形成的层(B)组成的层压制品上，由此生产出具有三层结构的层压制品。此封合层通过粘合剂层或无需粘合剂、通过干层合法等被相连地层合到阻氧薄膜(A)或层(B)上。很明显，一层或多层的其他层可与封合层层合在一起或代替封合层。

本发明提供包括作为阻气层的具有高耐水性和甚至在高湿条件下显示卓越阻气性的薄膜的阻气层压制品及其生产方法。 用于本发明的实践中的阻气薄膜具有卓越的阻气性并且其阻气性对湿度的依赖性很低而耐水性良好。 包括这种阻气薄膜的层压制品使阻氧性与良好的封合性与高的韧性相结合， 因此本发明的层压制品适用作食品和易于通过氧气变质的制品，例如，肉制品如肉、火腿和香肠，饮料诸如果汁、汽水，医药制品如注剂， 等等的包装材料。

在下文中将通过以下的参考例、 实施例和比较例对本发明作更具体的介绍。然而，应该记住本发明不仅仅限于这些实施例。

参考例1:

在此参考例1中，将叙述聚(甲基)丙烯酸聚合物与糖类的混合比对热处理薄膜阻气性的影响。

将聚丙烯酸(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.的产品，30℃时粘度: 8000～12000厘泊，数均分子量为150000)的25 重量%水溶液用作聚丙烯酸(PAA)通过用水稀释制成10重量%水溶液。将按PAA中羧基的摩尔数计算量的氢氧化钠添加到10重量%的PAA水溶液中以将其溶于溶液中，由此制备中和度(DN)为10%的部分中和产物的水溶液。 另外， 将可溶性淀粉(Wako Pure Chemical Industries, Ltd.的产品， 通过用酸水解马铃薯淀粉而得到的水溶性淀粉)用作糖类以制备其10重量%水溶液。

将以上制备的PAANa水溶液与水溶淀粉的水溶液按表1 中所示混合成不同重量比(按固体物计)，由此制备混合物水溶液(浓度=10重量%)。使用小型涂布机(K303 PROOFER, 由RK Print- Coat

Instruments, Ltd.制造)通过迈耶棒将这些水溶液分别涂布在拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜(拉伸的PET薄膜为16μm厚,熔点264℃)上，然后通过干燥器蒸发掉水，由此得3μm厚的干薄膜。 将这些其上已分别形成干薄膜的PET薄膜用粘合乙烯带固定在卡纸板上，使其在炉中经受200℃为时15分钟的热处理。将如此得到的热处理薄膜(厚度为3μm)的在30℃和80%RH 条件下测定的透氧度示于表1中。

将通过独自地使用PAA、PAANa 和可溶性淀粉得到的热处理薄膜的透氧度以及由PAANa和可溶性淀粉的混合物形成的并且未经受热处理的薄膜的透氧度一起示于表中。表1所示的结果还以曲线示于图1中。

<透氧度的测定>

每一涂布薄膜的透氧度是通过透氧度试验仪(OX-TRAN 2/20，由Modern Control Company制造)分别测定拉伸PET 薄膜和层压制品(其上已形成薄膜的拉伸PET薄膜)的透氧度，并根据以下的公式计算出涂布层(薄膜)的透氧度，$P_{薄膜}$:

$$1/P_{总}=1/P_{薄膜}+1/P_{PET}$$

式中

$P_{总}$: 其上已形成薄膜的拉伸PET薄膜的透氧度;

$P_{薄膜}$: 薄膜的透氧度; 和

P_{PET}:拉伸PET薄膜的透氧度。

表 1

组成 (wt.%)			热处理		透氧度 (30℃, 80%RH, 3μm) ml(STP)/ m²·日·atm{Pa}
PAA	PAANa	可溶性淀粉	温度 (℃)	时间 (分)	
-	20	80	200	15	380
-	40	60	200	15	7.8
-	60	40	200	15	0.6
-	70	30	200	15	0.2
-	80	20	200	15	0.7
100	-	-	200	15	>5000
-	100	-	200	15	>5000
-	-	100	200	15	>5000
-	70	30	-	-	>5000

从表1可看出，在PAANa与淀粉的重量比处于95:5至20:80、优选为90:10至40:60、更优选为85:15至50:50 的范围内可以得到甚至在高湿度条件下显示出卓越阻气性的薄膜。 当它们在沸水中浸泡10分钟时，所有的这些热处理薄膜均不溶于沸水(95℃)。

另一方面，通过独自地使用PAA、PAANa 和可溶性淀粉所得到

的热处理薄膜均具有非常高的透氧度。由PAANa和可溶性淀粉的混合物形成而未经热处理的薄膜也显示出非常高的透氧度。 所有的这些薄膜均溶于沸水。

参考例2:

在参考例2中，将介绍热处理条件(热处理温度和热处理时间)对热处理薄膜的阻气性的影响。

以与参考例1相同的方式使用含重量比为70:30 的聚丙烯酸的部分中和产物(PAANa, DN= 10%) 和可溶性淀粉的水溶液(浓度: 10重量%)以在拉伸的PET薄膜上形成涂布薄膜。对几批其上已形成薄膜的拉伸PET薄膜分别进行以表2 中所示的不同的热处理时间和热处理温度的热处理。在薄膜厚度为3μm、30℃和80%RH条件下测定以上所得的每一热处理薄膜的透氧度。其结果被示于表2中。表2所示的结果还以曲线示于图2中。

表 2

热处理条件		透氧度 ml(STP)/m²·日·atm{Pa} (30℃, 80% RH, 3μm)
温度	时间	
140℃	4小时	3200
	8小时	490
	16小时	320
	32小时	120
160℃	30分钟	350
	1小时	140
	2小时	69
	4小时	35
	8小时	18
180℃	15分钟	27
	30分钟	4.8
	1小时	3.4
	2小时	1.3
200℃	5分钟	3.50
	15分钟	0.22
	30分钟	0.16
	1小时	0.09

根据透氧度(P)和热处理时间(t:分钟)之间的关系，根据本领域本身为已知的方法由表2所示的数据作出在每一热处理温度下的logP与logt之间的线性关系线。结果被示于图2中。在每一热处理温度下，计算出在透氧度为10、100或400ml(STP) /m^2 • 日 • atm {Pa}时的热处理时间以及logt。另外，就热处理温度(T)与logt之间的关系而言，根据此计算结果画出线性回归线。

由从所得的回归分析的结果找出透氧度(30 ℃和80%RH) 为400ml(STP)/m^2 • 日 • atm{Pa}或以下时的热处理条件。从而发现以下的关系式:

(1) $\log t \geq -0.0622 \times T + 28.48$

式中t指热处理时间(分)，T代表热处理温度(K)。

考虑到薄膜的变色、聚合物组分的分解等等因素，热处理温度的范围被定于$373 \leq T \leq 623$。

使用这些热处理条件能提供由在30℃和80%RH条件下测定的氧渗透常数为5.00×10^{-3}ml(STP) • cm/m^2 • h • atm{Pa} 或以下的改进的阻气性的薄膜。

参考例3:

在此参考例3，将介绍聚(甲基)丙烯酸聚合物的中和度对阻气性的影响。

按与参考例1的相同方式，将含有以70:30 的重比的聚丙烯酸的具有不同中和度的部分中和产物中的任何一种(PAANa, DN=0 ～50%)与可溶性淀粉的水溶液(浓度: 10重量%)被分别用于形成在拉伸PET薄膜上的涂布薄膜。将如此形成的薄膜在200℃进行15 分钟的热处理。然后在薄膜厚度为3μm、30℃和80%RH的条件下测定如

此得到的每一种热处理薄膜的透氧度。结果被示于表3中。

表 3

中 和 度 (%)	透 氧 度 (30℃, 80%RH, 3μm) ml(STP)/m²·日·atm{Pa}
0	25
10	0.2
20	320
50	1560

从示于表3中的结果可见，从提供具有卓越的阻氧气性的薄膜的观点考虑，优选使用中和度为20%或以下的聚(甲基)丙烯酸聚合物。

实施例1～7和比较例1～2:

将聚丙烯酸(Wako Pure Chemical Industries Ltd.的产品，在30℃时的粘度为8000～12000厘泊，数均分子量：150000)的25重量%水溶液作为聚丙烯酸(PAA)使用。用氢氧化钠(NaOH)将PAA部分

中和到中和度为10%以制备部分中和产物(PAANa，DN=10%)。 可溶性淀粉(Wako Pure Chemical Industries Ltd.的产品，由酸水解马铃薯淀粉而制得)被用作糖类以制备其10重量%水溶液。

然后制备含重量比为70:30的PAANa 和可溶性淀粉的混合物的水溶液(聚合物浓度：10重量%)。通过迈耶棒将此水溶液涂布在拉伸的PET薄膜(熔点：264℃)或拉伸的耐纶6(ONy)薄膜(熔点：220℃)上，然后通过干燥机蒸发水，由此得厚度为3μm的干薄膜。 将其上已分别形成干薄膜的拉伸的PET薄膜和ONy 薄膜在炉中进行热处理。此外，制备含重量比为70:30的PAA 和可溶性淀粉的混合物的水溶液，按与以下相同的方式在拉伸的PET薄膜上形成干薄膜，然后进行热处理。

将聚甲基丙烯酸(AC-30H，NIHON JUNYAKU 有限公司产品，数均分子量：50000)的20重量%水溶液用作聚甲基丙烯酸(PMAA)，以与NaOH一起制备中和度为10%的部分中和产物(PMAANa)。然后制备含重量比为70:30的PMAANa和可溶性淀粉的混合物的水溶液(聚合物浓度：10重量%)。将此溶液通过迈耶棒涂布在ONy薄膜上，然后通过干燥机蒸发水，由此得到3μm厚的干薄膜。 对其上已形成干薄膜的ONy薄膜进行热处理。

将线型低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜(熔点：121℃) 或未拉伸的聚丙烯(CPP)薄膜(熔点：165℃)通过一层粘合剂(Adcoat 335A，Toyo Morton K.K.产品；硬化剂：CAT-10)而分别被干层合到某些具有二层结构的、如此得到的层压制品上。粘合剂层的厚度为3μm。为了比较起见，将PAANa和可溶性淀粉的混合物的水溶液流延到玻璃板上以形成干薄膜。然后对干薄膜进行热处理， 从玻璃板上剥

离干薄膜，由此生产出单一的热处理薄膜。

层合结构、热处理条件、在30℃和80%RH的条件下测定的透氧度、Gerbo试验后的透氧度以及如此得到的层压制品的封合强度均被示于表4中。

<封合强度>

将每一试样通过抽气封合机(V-300型，由Fuji Impulse K.K.制造)进行热封合。封合表面是通过第三层(实施例1～3和6～7)或第一层(实施例4～5和比较例1～2)形成的。封合强度是通过用拉伸仪(型号RTM100，由Toyo Baldwin K.K.制造)测定一块15mm宽的薄膜的拉伸强度确定的。剥离速度为500mm/分。

<耐挠曲疲劳性：Gerbo试验后的透氧度>

在25℃和50%RH下用Rigaku K.K.制造的Gerbo 挠曲试验仪将试样片挠曲10次，然后测定其透氧度。

表4

	层合结构			热处理		透氧度 (*1)		(*2) 封合强度
	第一层 (μm)	第二层 (μm)	第三层 (μm)	温度 (℃)	时间 (分)	层合薄膜	在Gerbo试验后	
实施例1	PET (12)	PAANa + 淀粉 (3)	LLDPE (50)	200	15	0.2	1.0	4.3
实施例2	PET (12)	PAANa + 淀粉 (3)	CPP (50)	200	15	0.2	1.0	3.0
实施例3	ONy (12)	PAANa + 淀粉 (3)	LLDPE (50)	200	15	0.2	1.0	4.3
实施例4	ONy (12)	PAANa + 淀粉 (3)	-	200	15	0.2	1.5	0.6
实施例5	ONy (15)	PAANa + 淀粉 (3)	-	200	15	42	68	0.7
实施例6	PAANa + 淀粉 (3)	PET (12)	CPP (50)	200	15	0.2	1.5	3.0
实施例7	PET (12)	PAA + 淀粉 (3)	LLDPE (50)	200	15	20	25	4.3
比较例1	PET (12)	-	-	未经热处理		140	140	0.7
比较例2	PAANa + 淀粉 (30)	-	-	200	15	0.2	损坏	0

(*1) 单位 ml(STP)/m^2 日 atm(Pa); (*2)单位: kg·f (15 mm 宽).

本发明的在阻气薄膜的一面或两面被层合上PET、ONy、CPP和/或LLDPE的层合薄膜，甚至在试样经10次挠曲的Gerbo试验后仍具有高的阻氧气性。该层合薄膜，特别是聚烯烃层合薄膜（实施例1～3和6～7）具有良好的热封合性，因此适用作包装薄膜。反之，当这层阻气薄膜被热封合时，封合未能成功。此外，这种单一层的阻气薄膜（比较例2）是脆的，因此被Gerbo试验所破坏。

实施例8～39：

将聚丙烯酸（Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品，粘度在30℃时为8000～12000厘泊，数均分子量为150000）的25 重量%水溶液作为PAA使用。用氢氧化钠（NaOH）对PAA进行部分中和至中和度为10%而制成PAANa（DN=10%）。另一方面，将以下的单糖、糖醇和多糖分别用作糖类以制备其10重量%水溶液。然而，就藻酸钠、琼脂糖（供电泳用）、果胶（由苹果制得）和羧甲基纤维素钠来说，将它们制成2重量%水溶液，因为其10重量%水溶液的粘度太高。

（1）单糖：

葡萄糖和半乳糖（它们为Wako Pure Chemical Industries Ltd.产品）；

（2）糖醇：

山梨醇、麦芽糖醇、甘油和赤藓醇（均为Wako Pure Chemical Industries，Ltd.产品）；和

（3）多糖：

支链淀粉，脱乙酰壳多糖（水溶性的），藻酸钠，葡聚糖[数均分子量（Mw）：60000～90000]，琼脂糖（电泳用），果胶（由苹果制成），羧甲基纤维素钠（CMCNa）和聚-β-环糊精（poly β-CD）（均为

Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品）； 半乳聚糖（AldrichChemical Company Inc.产品）；支链淀粉（Fluka Chemie AG产品）。

然后制备含重量比为70:30的PAANa 和各个糖类的混合物的各种水溶液（除了藻酸钠、琼脂糖、果胶和羧甲基纤维素钠被制成了2重量%水溶液外，所有水溶液的聚合物浓度均为10重量%）。 通过迈耶棒将这些水溶液分别涂布在拉伸的PET薄膜（厚度为12μm；熔点：264℃）或拉伸的耐纶6（ONy）薄膜（厚度12μm；熔点：220℃）上，然后通过干燥机蒸发水，由此得到3μm厚的干薄膜。 将其上已分别形成这些干薄膜的拉伸的PET薄膜和拉伸的耐纶6薄膜在200℃的炉中经受15分钟的热处理。在热处理后当所有这些薄膜（热处理薄膜）在沸水中被浸泡10分钟时均不溶于沸水（95℃）。

将厚度为50μm的线型低密度聚乙烯（LLDPE）薄膜（熔点:121℃）通过粘合剂 （Adcoat AD335A，Toyo MOrton K.K.产物；硬化剂：CAT-10）而干层合到具有热处理薄膜/拉伸PET薄膜的二层结构的、如此得到的层压制品的热处理薄膜的表面上。粘合剂层的厚度为3μm。 测定透氧度（在30℃和80%RH时）、 Gerbo 试验后的透氧度（ 在30 ℃和80%RH时）和如此得到的层压制品的封合强度。这些测定数据与层压制品的层合结构一起被列于表5中。

同样，将厚度为50μm的未拉伸的聚丙烯（CPP） 薄膜（ 熔点：165℃）通过粘合剂（Adcoat AD335A，Toyo Morton K.K.产物； 硬化剂：CAT-10）干层合到具有热处理薄膜/拉伸的耐纶6薄膜的二层结构的、如此得到的层压制品的热处理薄膜的表面上。 粘合剂层的厚度为3μm。测定透氧度（在30℃和80%RH时）、Gerbo 试验后的

透氧度(在30℃和80%RH时)和如此得到的层压制品的封合强度。这些测定数据与层压制品的层合结构一起被列于表6中。

表5

	层合结构			透氧度 (*1)		(*2)
	第一层 (μm)	第二层 (μm)	第三层 (μm)	层合薄膜	试验后	封合强度
实施例8	PET (12)	支链淀粉+PAANa (3)	LLDPE (50)	2.6	3.2	4.3
实施例9	PET (12)	脱乙酰壳多糖+PAANa (3)	LLDPE (50)	2.6	3.1	4.3
实施例10	PET (12)	藻酸钠+PAANa (3)	LLDPE (50)	50	55	4.3
实施例11	PET (12)	葡聚糖+PAANa (3)	LLDPE (50)	5.3	6.2	4.3
实施例12	PET (12)	琼脂糖+PAANa (3)	LLDPE (50)	64	70	4.3
实施例13	PET (12)	果胶+PAANa (3)	LLDPE (50)	10	13	4.3
实施例14	PET (12)	CMCNa+PAANa (3)	LLDPE (50)	7.4	8.2	4.3
实施例15	PET (12)	半乳聚糖+PAANa (3)	LLDPE (50)	33	37	4.3
实施例16	PET (12)	支链淀粉+PAANa (3)	LLDPE (50)	2.4	2.9	4.3
实施例17	PET (12)	Polyβ-CD+PAANa (3)	LLDPE (50)	2.3	2.9	4.3
实施例18	PET (12)	葡萄糖+PAANa (3)	LLDPE (50)	42	48	4.3
实施例19	PET (12)	半乳糖+PAANa (3)	LLDPE (50)	25	30	4.3
实施例20	PET (12)	山梨醇+PAANa (3)	LLDPE (50)	4.7	5.2	4.3
实施例21	PET (12)	麦芽糖醇+PAANa (3)	LLDPE (50)	1.6	2.0	4.3
实施例22	PET (12)	甘油+PAANa (3)	LLDPE (50)	26	30	4.3
实施例23	PET (12)	赤藓醇+PAANa (3)	LLDPE (50)	6.0	6.5	4.3

(*1) 单位: ml(STP)/m^2·日·atm(Pa); (*2) 单位: kg·f (15 mm 宽).

表6

	层合结构			透氧度 (*1)		(*2)
	第一层 (μm)	第二层 r (μm)	第三层 (μm)	层合薄膜 film	试验后	封合强度
实施例24	ONy (12)	支链淀粉+PAANa (3)	CPP (50)	2.5	3.0	3.0
实施例25	ONy (12)	脱乙酰壳多糖+PAANa (3)	CPP (50)	2.5	3.0	3.0
实施例26	ONy (12)	藻酸钠+PAANa (3)	CPP (50)	44	48	3.0
实施例27	ONy (12)	葡聚糖+PAANa (3)	CPP (50)	5.2	5.8	3.0
实施例28	ONy (12)	琼脂糖+PAANa (3)	CPP (50)	55	60	3.0
实施例29	ONy (12)	果胶+PAANa (3)	CPP (50)	9.9	11	3.0
实施例30	ONy (12)	CMCNa+PAANa (3)	CPP (50)	7.2	7.8	3.0
实施例31	ONy (12)	半乳聚糖+PAANa (3)	CPP (50)	31	33	3.0
实施例32	ONy (12)	支链淀粉+PAANa (3)	CPP (50)	2.3	2.8	3.0
实施例33	ONy (12)	Polyβ-CD+PAANa (3)	CPP (50)	2.2	2.8	3.0
实施例34	ONy (12)	葡萄糖+PAANa (3)	CPP (50)	37	40	3.0
实施例35	ONy (12)	半乳糖+PAANa (3)	CPP (50)	23	25	3.0
实施例36	ONy (12)	山梨醇+PAANa (3)	CPP (50)	4.7	5.2	3.0
实施例37	ONy (12)	麦芽糖醇+PAANa (3)	CPP (50)	1.6	2.0	3.0
实施例38	ONy (12)	甘油+PAANa (3)	CPP (50)	24	28	3.0
实施例39	ONy (12)	赤藓醇+PAANa (3)	CPP (50)	5.9	6.5	3.0

(*1)单位：ml(STP)/m^2·日·atm(Pa)；(*2)单位：kg·f (15 mm 宽)。

实施例40:

将聚丙烯酸(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品, 30℃时的粘度: 8000～12000, 数均分子量: 150000)的25重量%水溶液用作聚丙烯酸(PAA)。用氢氧化钠(NaOH)对PAA 进行部分中和至中和度为10%以制备部分中和产物(PAANa, DN=10%)。 将可溶性淀粉(Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 产品, 通过用酸水解马铃薯淀粉而制得的水溶性淀粉)作为糖类使用以制备其10重量%水溶液。

然后制备含重量比为70:30的PAANa 和可溶性淀粉的混合物的水溶液(聚合物浓度: 10重量%)。通过迈耶棒将此水溶液涂布在厚度为12μm的拉伸的PET薄膜(熔点: 264℃)上, 然后通过干燥机蒸发水, 由此得到3 μm 厚的干薄膜。 对其上已形成干薄膜的拉伸PET薄膜通过使其与表面温度为230℃的加热辊接触37 秒而进行热处理。热处理后, 此薄膜(热处理薄膜)在沸水(95℃) 中被浸泡10分钟而不发生溶解。

将厚度为50μm的线型低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜(熔点: 121℃)通过一层粘合剂(Adcoat 335A, Toyo Morton K.K.产品; 硬化剂: CAT-10)而干层合到具有二层结构的、如此得到的层压制品的热处理薄膜的表面上。粘合剂层的厚度为3μm。

如此制得的层压制品具有0.2ml(STP)/m^2 • 日 • atm{Pa} 的透氧度(30℃和80%RH)、1.0ml(STP)/m^2 • 日 • atm{Pa}的Gerbo 试验后透氧度(30℃和80%RH)和4.4kg • f(15mm宽)的封合强度。

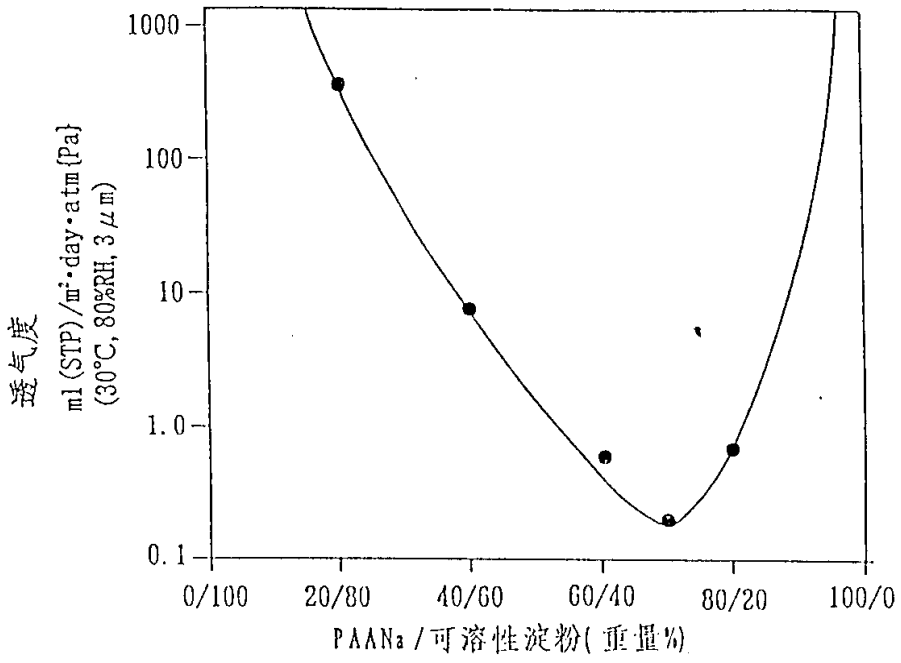
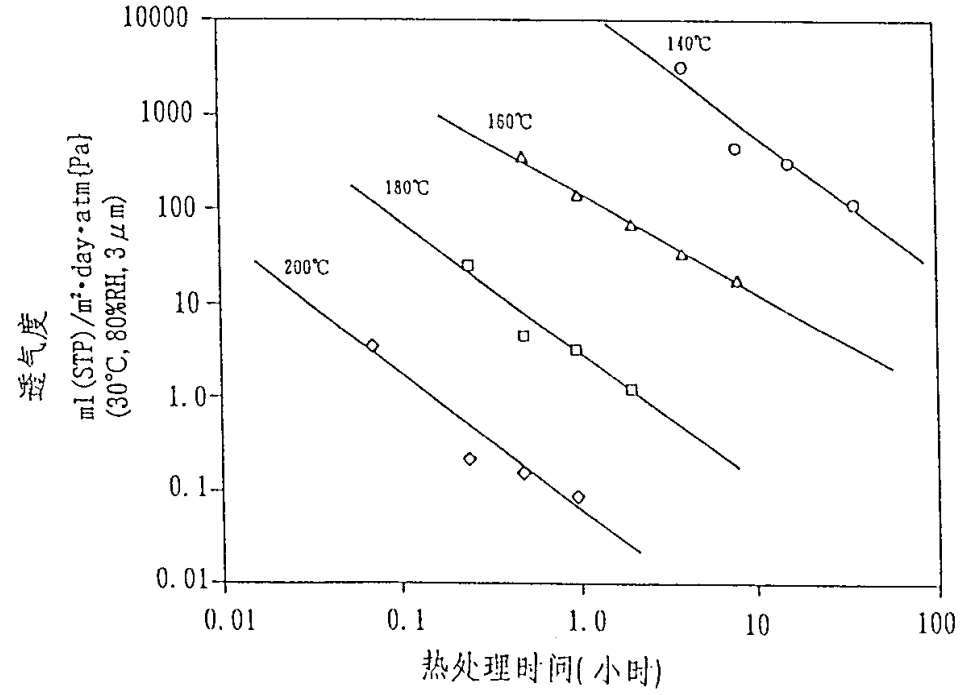

1000
100
10
1.0
0.1
透气度
ml(STP)/m²·day·atm{Pa}
(30°C, 80%RH, 3μm)
0/100
20/80
40/60
60/40
80/20
100/0
PAANa / 可溶性淀粉(重量%)

图　1

图　2


10000
1000
100
10
1.0
0.1
0.01
透气度
ml(STP)/m²·day·atm{Pa}
(30°C, 80%RH, 3μm)
140℃
160℃
180℃
200℃
0.01
0.1
1.0
10
100
热处理时间(小时)