



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102514336 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110359351.8

(22) 申请日 2007.08.31

(30) 优先权数据

244513/2006 2006.09.08 JP

094833/2007 2007.03.30 JP

(62) 分案原申请数据

200780033140.7 2007.08.31

(71) 申请人 凸版印刷株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 福上美季 石井敏也 村濑友和

中西智公 松尾龙吉

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

(51) Int. Cl.

B32B 27/16 (2006.01)

B32B 9/04 (2006.01)

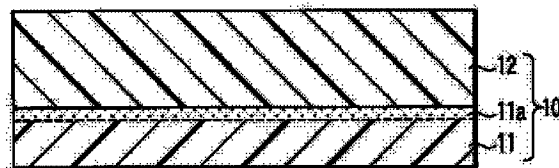
权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图 2 页

(54) 发明名称

层叠体的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种层叠体的制造方法,其特征
在于,对由塑料薄膜形成的基材的至少一个表面
实施等离子体处理的预处理,在经过预处理的处
理面上直接层叠热塑性树脂。



1. 一种层叠体的制造方法,其特征在于,包括下述工序:
准备由塑料薄膜形成的基材的工序;
在所述基材上形成无机氧化物层的工序;
用含有聚乙烯醇和 1 种以上的金属醇盐的水解物的阻气性被膜层涂布覆盖所述无机氧化物蒸镀层的工序;
通过利用了反应性离子刻蚀处理或离子撞击处理的等离子体处理对所述阻气性被膜层的表面进行预处理的工序;
在所述阻气性被膜层的经过预处理的表面上直接挤压层压热塑性树脂的工序。
2. 根据权利要求 1 所述的层叠体的制造方法,其特征在于:通过等离子体处理对所述阻气性被膜层的表面进行预处理后,在采用 X 射线光电分光法即 XPS 进行测定时,聚乙烯醇的碳-羟基键 (C-OH) 相对于碳-碳键 (C-C) 的官能团比 D 即 C-OH/C-C 为 0.25 以上且 0.87 以下。
3. 根据权利要求 1 所述的层叠体的制造方法,其特征在于:通过等离子体处理对所述阻气性被膜层的表面进行预处理后,所述阻气性被膜层的预处理后的官能团比 D 与预处理前的官能团比 D^0 之比 D/D^0 为 0.30 以上且 0.92 以下。
4. 根据权利要求 1 所述的层叠体的制造方法,其特征在于:所述基材选自聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚酰胺薄膜、聚丙烯薄膜组成的组。
5. 根据权利要求 1 所述的层叠体的制造方法,其特征在于:所述无机氧化物蒸镀层的厚度为 5 ~ 100nm。
6. 根据权利要求 1 所述的层叠体的制造方法,其特征在于:所述热塑性树脂含有选自低密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯- α , β -不饱和羧酸共聚物及其酯化物或离子交联物、聚丙烯树脂、丙烯- α -烯烃共聚物、酸酐改性聚烯烃、以及环氧改性聚烯烃之中的 1 种或 2 种以上的树脂。

层叠体的制造方法

[0001] 本申请是 2009 年 3 月 6 日递交的中国专利申请 No. 200780033140.7 (国际申请号为 PCT/JP2007/067017, 发明名称为“层叠体”) 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及在对塑料薄膜、或包含塑料薄膜的基材与热塑性树脂进行挤压层压时实现牢固的层间密合性的层叠体。更详细地说, 涉及不用在塑料薄膜或基材上涂布粘固涂布剂 (anchor coating agent)、粘结剂等, 此外不用在挤压层压时对热塑性树脂实施臭氧处理等, 而通过直接对塑料薄膜或基材进行挤压层压就能实现牢固的密合性的层叠体。

背景技术

[0003] 包装等中使用的多层层叠体根据所要求的物性以贴合塑料薄膜、金属箔、纸等方式使用。例如由于聚酯薄膜具有良好的机械特性、尺寸稳定性、强韧性等, 因此采用其作为基材, 为了赋予阻气性而在其上叠金属箔或无机物蒸镀薄膜, 为了赋予作为包装材料的热封性而层叠热封性树脂层。

[0004] 作为在这样的基材上层叠有热封性树脂层的层叠薄膜的制造方法, 可列举出干式层压法、湿式层压法、挤压层压法等, 但广泛采用在成本、效率方面有利的挤压层压法。

[0005] 在挤压层压法中一般使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯系共聚物等热塑性树脂。可是, 如果将这些热塑性树脂直接挤压层压在基材的塑料薄膜上, 则因密合性差而通常在塑料薄膜上预先涂布粘固涂布 (AC) 剂, 然后在其上挤压层压热塑性树脂。

[0006] 可是, 由于 AC 剂作为稀释溶剂采用醋酸乙酯或甲苯等有机溶剂进行涂布, 因此一般存在需与消防法的规定对应、作业环境恶化、因使用比较高价的涂敷剂而使制造成本上升、最终制品内残留的有机溶剂产生臭气等问题。

[0007] 再者, 在将塑料薄膜作为中间层, 然后在两面挤压层压所述热塑性树脂的情况下, 有时需要在塑料薄膜的两面涂布 AC 剂。可是, 能够同时在塑料薄膜的两面涂布 AC 剂的设备是特殊的。另一方面, 如使用在基材的一面挤压层压热塑性树脂的普通设备来制造如此构成的层叠体, 则存在必须增加工序道次的问题。

[0008] 为此, 目前为止对不使用 AC 剂而在基材的两面挤压层压热塑性树脂的方法进行了多种试验。作为这些方法的例子, 已知有采用乙烯-甲基丙烯酸共聚物, 通过酸成分的作用使其与铝箔牢固地粘结的技术、及通过在蒸镀基材上挤压将不饱和羧酸接枝在聚丙烯树脂上而成的改性树脂来提高密合强度的技术等。可是, 由于在这些方法中可使用的树脂及基材受到限制, 因而不能采用普通的塑料基材和聚乙烯树脂等热塑性树脂的组合。

[0009] 最近, 如日本特许第 2895917 号公报、特许第 3385663 号公报及特许第 3716006 号公报中所示, 公开了通过在挤压层压时对熔融树脂面进行臭氧处理, 从而不用 AC 剂也能得到与基材的良好密合性的方法。在该方法中通过向树脂中吹入臭氧来提高粘结性, 但存在臭氧的臭气厉害并且具有毒性, 需要考虑安全性, 而且难以确认是否均匀地进行了臭氧处理的问题。

[0010] 为解决上述问题,在日本特开 2000-238195 号公报中公开了在基材上设置印刷层,利用紫外线对印刷层实施表面处理,然后进行挤压层压的方法。可是,在该方法中印刷层是必需的,因而难以在不设置印刷层的构成中应用。即使假如在线进行印刷层的层叠和表面处理工序,如果是不需要印刷层的构成,则存在增加工序及成本的问题。

[0011] 再者,近年来,作为包装用的薄膜而广泛使用的透明阻气性薄膜在薄膜的一侧或两侧层叠阻气性被覆层。可是,在使该阻气性被覆层实现与挤压层压的树脂的密合性时,也存在与上述基材时相同的问题。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种层叠体,其不用在塑料基材上涂布粘固涂布剂、粘结剂等,此外也不用在挤压层压时对热塑性树脂实施臭氧处理,通过直接对基材挤压层压热塑性树脂,就能得到基材与热塑性树脂的良好的密合性。

[0013] 本发明的层叠体是通过由塑料薄膜形成的基材的至少一个表面实施等离子体处理的预处理,在经过预处理的处理面上直接挤压层压热塑性树脂而成的。

[0014] 在本发明中,也可以对由单面设有蒸镀层的塑料薄膜构成的基材的未设蒸镀层的表面实施等离子体处理的预处理,在经过预处理的处理面上直接挤压层压热塑性树脂。

[0015] 在本发明中,也可以在所述蒸镀层上进一步设置阻气性被膜层。

[0016] 在本发明中,优选所述基材的处理面在一边使水浸透所述基材和热塑性树脂层一边剥离时,通过破坏凝聚而发生剥离。

[0017] 所述等离子体处理例如是利用反应性离子刻蚀(RIE)的处理,是利用将其自偏压值设定在 200V 以上且 2000V 以下、将用 $E_d = (\text{等离子体密度}) \times (\text{处理时间})$ 来定义的 E_d 值设定在 $100\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 以上且 $10000\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 以下的低温等离子体的处理。

[0018] 所述热塑性树脂含有选自低密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯- α, β -不饱和羧酸共聚物及其酯化物或离子交联物、聚丙烯树脂、丙烯- α -烯烃共聚物、酸酐改性聚烯烃、以及环氧改性聚烯烃之中的 1 种或 2 种以上的树脂。

[0019] 优选的是,所述基材由聚对苯二甲酸乙二酯薄膜形成,在对该聚对苯二甲酸乙二酯薄膜进行利用反应性离子刻蚀的预处理之后的表面,采用 X 射线光电分光法,在 X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W 的条件下进行测定时,元素比率(O/C)为 0.49 以下。

[0020] 优选的是,所述基材例如由聚对苯二甲酸乙二酯薄膜形成,在对该聚对苯二甲酸乙二酯薄膜进行利用反应性离子刻蚀的预处理之后的表面,采用 X 射线光电分光法,在 X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W 的条件下进行测定时,从 C1s 波形的分析求出的官能团比率(COO/C-C)为 0.33 以下。

[0021] 优选的是,所述基材例如由聚对苯二甲酸乙二酯薄膜形成,在对该聚对苯二甲酸乙二酯薄膜进行利用反应性离子刻蚀的预处理之后的表面,采用 X 射线光电分光法,在 X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W 的条件下进行测定时,从 C1s 波形的分析求出的 C-C 键的半宽值为 1.340 ~ 1.560eV。

[0022] 优选的是,所述基材例如由聚酰胺薄膜形成,在对该聚酰胺薄膜进行利用反应性离子刻蚀的预处理之后的表面,采用 X 射线光电分光法,在 X 射线源为 MgK α 射线、功率为

100W 的条件下进行测定时,元素比率 (O/(C+N)) 为 0.2 以上。

[0023] 优选的是,所述基材例如由聚酰胺薄膜形成,在对该聚酰胺薄膜进行利用反应性离子刻蚀的预处理之后的表面,采用 X 射线光电分光法,在 X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W 的条件下进行测定时,从 C1s 波形的分析求出的 C-C 键的半宽值为 1.380 ~ 1.560eV。

[0024] 优选的是,所述基材例如由聚丙烯薄膜形成,在对该聚丙烯薄膜进行利用反应性离子刻蚀的预处理之后的表面,采用 X 射线光电分光法,在 X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W 的条件下进行测定时,元素比率 (O/C) 为 0.03 ~ 0.135。

[0025] 优选的是,所述基材例如由聚丙烯薄膜形成,在对该聚丙烯薄膜进行利用反应性离子刻蚀的预处理之后的表面,采用 X 射线光电分光法,在 X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W 的条件下进行测定时,从 C1s 波形的分析求出的 C-C 键的半宽值为 1.320 ~ 1.600eV。

[0026] 在本发明中,也可以对所述阻气性被膜层的表面实施等离子体处理的预处理。

[0027] 所述阻气性被膜层例如是含有水溶性高分子、或含有水溶性高分子和无机化合物的阻气性被膜层。

[0028] 优选的是,在采用 X 射线光电分光法 (XPS) 测定所述阻气性被膜层的表面时,水溶性高分子的碳-碳键 (C-C) 和碳-羟基键 (C-OH) 的官能团比 D (C-OH/C-C) 为 0.25 以上且 0.87 以下。

[0029] 所述水溶性高分子例如是聚乙烯醇。

[0030] 所述无机化合物例如是二氧化硅粒子等微粒、或 1 种以上的金属醇盐的水解物。

[0031] 也可以在所述基材本体与所述阻气性被膜层之间设置厚 5 ~ 100nm 的无机氧化物蒸镀层。

[0032] 关于所述阻气性被膜层,优选预处理后的官能团比 D 与预处理前的官能团比 D⁰ 之比 D/D⁰ 为 0.30 以上且 0.92 以下。

附图说明

[0033] 图 1 是本发明的一实施方式的层叠体的剖视图。

[0034] 图 2 是通过未处理 PET 薄膜的 XPS 得到的 C1s 波形分离分析波谱。

[0035] 图 3 是通过未处理 Ny 薄膜的 XPS 得到的 C1s 波形分离分析波谱。

[0036] 图 4 是通过未处理 PP 薄膜的 XPS 得到的 C1s 波形分离分析波谱。

[0037] 图 5 是本发明的其他实施方式的层叠体的剖视图。

[0038] 图 6 是通过含有 PVA 的阻气性被膜层的 XPS 得到的 C1s 波形分离分析波谱。

具体实施方式

[0039] 以下,对本发明的最佳的实施方式进行说明。

[0040] 在本发明中,对于用作基材的塑料薄膜,只要是一般可作为层叠体的基材使用的材料就不特别限定。例如可列举出:聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 或聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 等聚酯树脂、聚乙烯或聚丙烯等聚烯烃薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚酰胺薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚丙烯腈薄膜、聚酰亚胺薄膜等。基材也可以是拉伸、未拉伸中的任何一种,但最好是具有机械强度及尺寸稳定性的。此外,也可以对薄膜表面实施电晕处理等处理。在上述中,优选采用聚对苯二甲酸乙二酯薄膜、聚酰胺薄膜及聚丙烯薄膜。

[0041] 在基材的与设有热塑性树脂层的一面成相反侧的表面上,也可以使用众所周知的各种添加剂或稳定剂,例如防静电剂、紫外线防止剂、增塑剂、润滑剂等。此外,也可以通过对该表面实施电晕处理、等离子体处理等处理,或在该表面上设置无机氧化物蒸镀层、金属蒸镀层、涂敷层、印刷层等。这些层不局限于1层,也可层叠2层以上。例如,也可以通过设置蒸镀层将基材形成阻气性薄膜。此外,也可以预先将基材与各种塑料薄膜、金属箔、热塑性树脂层等层压。作为构成基材的层压方法,可列举出:干式层压、挤压层压等多种方法。

[0042] 对于基材的厚度不特别限定。此外,考虑到作为包装材料的适用性,作为基材薄膜不仅可以使使用单体薄膜,而且也能采用层叠具有不同性质的薄膜而成的薄膜。再有,如果考虑到通过挤压层压形成热塑性树脂时的加工性,实用上基材的厚度优选为 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ 的范围、更优选为 $6 \sim 30 \mu\text{m}$ 的范围。

[0043] 在本发明中,为了强化基材和热塑性树脂层的密合,利用等离子体或反应性离子刻蚀(RIE)对基材表面实施预处理。通过利用RIE的处理能够同时得到两种效果,即:利用产生的自由基或离子增加塑料基材的表面的官能团量的化学效果、和通过离子刻蚀基材表面使其非结晶化的物理效果。这样通过将熔融的热塑性树脂挤压在实施了利用RIE的预处理的基材上,能够使基材和热塑性树脂层的密合性牢固。也可以根据需要,对基材的两面进行利用该RIE的预处理。

[0044] 由加工速度、能量水平等表示的RIE的处理条件可根据基材种类、用途、放电装置特性等适宜设定。但是,在本发明中,优选利用将等离子体的自偏压值设定在 200V 以上且 2000V 以下、将用 $E_d = (\text{等离子体密度}) \times (\text{处理时间})$ 来定义的 E_d 值设定在 $100\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 以上且 $10000\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 以下的低温等离子体进行处理。即使是自偏压值及 E_d 值比上述的下限值稍低的值,也发现某种程度的密合性,但与未处理品相比,优势性低。如果自偏压值及 E_d 值是比上述上限值高的值,则因过于实施强的处理而使基材表面劣化,成为密合性下降的原因。关于等离子体用的气体及其混合比等,由于根据泵性能或安装位置等,由导入份量和实效份量使得流量不同,因此可根据用途、基材、装置特性适宜设定。

[0045] 关于挤压层压在实施了预处理的基材上的热塑性树脂,只要是能够层叠的热塑性树脂就不特别限定。例如可列举出:低密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯- α, β -不饱和羧酸共聚物及其酯化物或离子交联物、聚丙烯树脂、丙烯- α -烯烃共聚物、酸酐改性聚烯烃、以及环氧改性聚烯烃等树脂。它们可以使用单体,也可以使用混合2种以上而成的混合物。

[0046] 能够通过将上述的热塑性树脂挤压层压在基材上来进行层叠。对于层压时的挤压温度不特别限定,可根据使用的树脂适宜确定。热塑性树脂层的厚度优选为 $5 \sim 200 \mu\text{m}$,更优选为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 。如果热塑性树脂层的厚度较薄,低于 $5 \mu\text{m}$,则难以均匀地挤压,层的厚度变得不均匀。如果热塑性树脂层的厚度较厚,大于 $200 \mu\text{m}$,例如在将热塑性树脂层热封时,热封强度变弱等,作为层叠体的物性有下降的可能性。

[0047] 也能在不妨碍与基材的密合性的范围内,在热塑性树脂中添加滑动剂、静电防止剂、防雾剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂等添加剂,及氧化硅、氧化钛等无机填充剂等。

[0048] 也可以以共挤压的方式层压2种以上的热塑性树脂。此外,也可以在热塑性树脂层上层叠其它塑料薄膜。

[0049] 图1是本发明的一实施方式的层叠体10的剖视图。如图1所示,基材11至少在

一个面上形成有实施了 RIE 预处理的处理区域 11a。在该基材 11 的实施了 RIE 预处理的面的处理区域 11a 上挤压层压有热塑性树脂层 12。

[0050] 如果对本发明的层叠体在一边使水浸透在实施了 RIE 预处理的基材 11 与热塑性树脂层 12 之间一边进行剥离,则通过基材 11 本身在处理区域 11a 处产生凝聚破坏而进行剥离。产生如此的剥离是因为基材 11 与热塑性树脂层 12 的密合优良,在基材和热塑性树脂层之间可以得到强的层压强度。另一方面,如果不对基材 11 实施 RIE 预处理,则在基材 11 和热塑性树脂层 12 的层间发生剥离,只能得到非常弱的层压强度。

[0051] 关于本发明的层叠体的基材,通过采用 X 射线光电分光法的测定 (XPS 测定),可分析由被测物质即基材的表面到几 nm 深的区域的原子的种类和浓度、与该原子结合的原子种类、它们的结合状态,能够求出元素比率、官能团比率等。

[0052] 图 2 是在使用聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜作为本发明的层叠体的塑料薄膜基材时,从 PET 薄膜的表面的 X 射线光电分光测定 (X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W) 中得到的 C1s 波形的峰分离分析波谱的一个例子。C1s 波形可被分离成 C-C 键 (1)、C-O 键 (2) 及 COO 键 (3)。各自的键能的值为 285.0eV (C-C 键)、286.6 ~ 286.7eV (C-O 键) 及 288.9 ~ 289.0eV (COO 键)。

[0053] 在本发明中,在对进行了利用 RIE 的预处理后的 PET 薄膜的表面进行测定时,优选形成下述表面状态:元素比率 (O/C) 为 0.49 以下、优选为 0.20 ~ 0.49;及 / 或从 C1s 波形分离求出的官能团比率 (COO/C-C) 为 0.33 以下、优选为 0.05 ~ 0.33;及 / 或 C-C 键的半宽值为 1.340 ~ 1.560eV。如果作为基材而使用的 PET 形成这样的表面状态,则在进行热塑性树脂的挤压层压时,能够实现非常好的密合性。如果表示表面状态的数值超出上述的范围,则不能充分得到利用上述 RIE 处理而带来的化学效果及物理效果,与热塑性树脂层的密合性差,因而难以使用。

[0054] 图 3 是在使用聚酰胺 (Ny) 薄膜作为本发明的层叠体的塑料薄膜基材时,从 Ny 薄膜的表面的 X 射线光电分光测定 (X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W) 中得到的 C1s 波形的峰分离分析波谱的一个例子。C1s 波形可被分离成 C-C 键 (1)、C-N 键 (4) 及 NHC=O 键 (5)。各自的键能的值为 285.0eV (C-C 键)、286.6 ~ 286.7eV (C-O 键) 及 288.0eV (NHC=O 键)。

[0055] 在本发明中,在对进行了利用 RIE 的预处理后的聚酰胺 (Ny) 薄膜的表面进行测定时,优选形成元素比率 (O/(C+N)) 为 0.2 以上及 / 或 C-C 键的半宽值为 1.380 ~ 1.560eV 的表面状态。如果表示表面状态的数值超出上述的范围,则因与热塑性树脂层的密合性差而难以使用。

[0056] 图 4 是在使用聚丙烯 (PP) 薄膜作为本发明的层叠体的塑料薄膜基材时,从 PP 薄膜的表面的 X 射线光电分光测定 (X 射线源为 MgK α 射线、功率为 100W) 中得到的 C1s 波形的峰分离分析波谱的一个例子。C1s 波形只有 C-C 键 (1)。其键能的值为 285.0eV。

[0057] 在本发明中,在对进行了利用 RIE 的预处理后的聚丙烯 (PP) 薄膜的表面进行测定时,优选形成元素比率 (O/C) 为 0.03 ~ 0.135 及 / 或 C-C 键的半宽值为 1.320 ~ 1.600eV 的表面状态。如果表示表面状态的数值超出上述的范围,则因与热塑性树脂层的密合性差而难以使用。

[0058] 能够将本发明的层叠体设为最外层或中间而作为各种包装材料使用。以下示出包

装材料的构成的 4 个例子。特别是,如下述 (II) 或 (III) 所示,在将本发明的层叠体用为中间层、进而在该层叠体的两侧设置挤压层压的热塑性树脂层的情况下,由于只要在基材的一面形成所述处理面、在另一面上设置粘固涂布 (AC) 层就可以,因此即使不设置特殊的设备也能实施层压,从而有能够简化工序,降低包装材料的成本。

[0059] (I) 基材 (RIE 处理面) / 热塑性树脂层 / 直链状低密度聚乙烯 (LLDPE) 层

[0060] (II) PET/AC/ 热塑性树脂层 / (RIE 处理面) 基材 /AC/ 热塑性树脂层 / 直链状低密度聚乙烯 (LLDPE) 层

[0061] (III) OPP/AC/ 热塑性树脂层 / (RIE 处理面) 基材 /AC/ 热塑性树脂层 / 低密度聚丙烯 (CPP) 层

[0062] (IV) PET/ 油墨 /AC/ 马来酸酐接枝聚丙烯 / (处理面) PET/ 蒸镀层 / 阻气性被膜层 (处理面) / 马来酸酐接枝聚丙烯 /CPP

[0063] 作为本发明的其他实施方式的层叠体,也可以是基材具有由塑料薄膜形成的基材主体、和设在其至少一个表面上的且含有水溶性高分子的阻气性被膜层,通过对所述阻气性被膜层的表面实施等离子体处理的预处理,在进行了预处理的面上层叠上述热塑性树脂而成的层叠体。

[0064] 关于该层叠体,例如,优选在采用 X 射线光电分光法 (XPS) 测定含有水溶性高分子的阻气性被膜层的表面时,水溶性高分子的碳-碳键 (C-C) 和碳-羟基键 (C-OH) 的官能团比 $D(C-OH/C-C)$ 为 0.25 以上且 0.87 以下。

[0065] 此外,也可以在基材主体和阻气性被膜层的之间设置厚 5 ~ 100nm 的无机氧化物蒸镀层。

[0066] 图 5 中示出了本发明的其他实施方式的层叠体 20 的剖视图。如图 5 所示,在基材主体 21 的至少一个表面上依次形成无机氧化物蒸镀层 22 及阻气性被膜层 23,构成基材 (阻气性薄膜)。在阻气性被膜层 23 的表面上形成通过等离子体处理或电晕放电处理实施了预处理的区域 23a。在阻气性被膜层 23 的处理区域 23a 上层叠有热塑性树脂层 24。上述各层也可以形成于基材主体 21 的两面上。此外,上述各层也可以形成多层。

[0067] 关于基材主体 21,能够直接采用对由已述的塑料薄膜形成的基材的说明。

[0068] 为了使基材主体 21 具有阻气性,也可以根据需要形成无机氧化物蒸镀层 22。作为无机氧化物蒸镀层,只要是由氧化铝、氧化硅、氧化锡、氧化镁、或它们的混合物等无机氧化物的蒸镀层形成的、具有透明性且对氧、水蒸汽等具有阻气性的层就可以。如果考虑到耐加热杀菌性,其中更优选特别采用氧化铝及氧化硅。但是,本发明的蒸镀层并不限定于上述的无机氧化物,只要是适合上述条件的材料就能使用。

[0069] 关于无机氧化物蒸镀层 22 的厚度,因所采用的无机氧化物的种类及构成,其最佳值有所不同,但一般最好在 5 ~ 300nm 的范围,可在该范围内适宜选择。如果膜厚低于 5nm,则有时不能得到均匀的膜或膜厚不足,有时不能充分发挥作为阻气材的功能。如果膜厚超过 300nm,则有不能使膜具有挠性,因成膜后折弯、拉伸等外部原因使膜产生裂纹的可能性。更优选无机氧化物蒸镀层 22 的厚度为 10 ~ 150nm 的范围。

[0070] 在塑料基材主体 21 上形成无机氧化物蒸镀层 22 的方法有多种。例如,能够采用通常的真空蒸镀法。此外,也可以采用其它的薄膜形成方法即溅射法、离子镀法、等离子气相沉积法 (CVD) 等。但是,考虑到生产性,在目前来说,真空蒸镀法最好。作为真空蒸镀法的加

热手段,优选采用电子束加热方式、电阻加热方式、感应加热方式中的任何一种方式,但如果考虑到蒸发材料的选择性范围宽,更优选采用电子束加热方式。此外,为了提高蒸镀层与基材的密合性及蒸镀层的致密性,也可以采用等离子辅助法或离子束辅助法进行蒸镀。此外,为了提高蒸镀层的透明性,也可以采用在蒸镀时吹入氧等各种气体等的反应蒸镀。

[0071] 为了强化基材主体 21 与无机氧化物蒸镀层 22 的密合,也可以对基材主体 21 的表面进行等离子体处理、电晕处理等表面处理,也可以在基材主体 21 与无机氧化物蒸镀层 22 之间设置粘固涂布层。通过设置这些层,能够使作为阻气性薄膜的层叠体具有对蒸馏处理、煮沸处理等的耐加热性,可扩大薄膜的使用范围。

[0072] 可在基材主体 21 (或无机氧化物蒸镀层 22) 上形成阻气性被膜层 23。作为所述阻气性被膜层 23,只要是含有如聚乙烯醇、乙烯-乙烯醇共聚物、聚酯、或丙烯酸树脂等高分子树脂、或含有其它化合物的高分子树脂那样的高分子树脂的构成就可以。所述阻气性被膜层一般是通过将这些高分子树脂溶解于溶剂中,然后涂布来形成。

[0073] 具体地讲,优选阻气性被膜层 23 含有水溶性高分子,作为水溶性高分子,可列举出:聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、淀粉、甲基纤维素、羧甲基纤维素、藻酸钠等。尤其在采用聚乙烯醇(以下简称为 PVA)的情况下,可得到最佳的阻气性,因此是优选的。

[0074] 阻气性被膜层 23 也可以含有无机化合物。作为该无机化合物,可列举出通过水解 1 种以上的金属醇盐而得到的物质。金属醇盐是用通式 $M(OR)_n$ ($M:Si、Ti、Al、Zr$ 等金属、 $R:CH_3、C_2H_5$ 等烷基) 表示的化合物。其中四乙氧基硅烷 $[Si(OC_2H_5)_4]$ 、及三异丙氧基铝 $[Al(O-iso-C_3H_7)_3]$ 在水解后在水系溶剂中比较稳定,因此是优选的。

[0075] 关于阻气性被膜层 23,具体地讲,可通过调制将水溶性高分子溶解于水或水/乙醇混合溶剂中而成的溶液、或在上述溶液中直接混合金属醇盐或预先进行使金属醇盐水解等处理后而混合的溶液,然后将该溶液涂敷在基材主体 21 (或无机氧化物蒸镀层 22) 上并进行加热干燥来形成。在上述溶液中,也可以在不有损阻气性的范围内,根据需要添加异氰酸酯化合物、硅烷偶联剂、分散剂、稳定剂、粘度调整剂、着色剂等公知的添加剂。

[0076] 在作为水溶性高分子采用 PVA 时,PVA 的比例按重量比率计优选为混合溶液中的固体成分总量的 20wt% 以上且 50wt% 以下,更优选 25wt% 以上且 45wt% 以下的范围。如果 PVA 低于 20wt%,则因膜的柔软性受损而难以形成阻气性被膜层。如果 PVA 大于 50wt%,则不能向作为阻气性薄膜的层叠体赋予充分的阻气性,因此是不优选的。

[0077] 如果在形成阻气性被膜层 23 的混合溶液中添加硅烷偶联剂,则能提高阻气性被膜层 23 的耐水性,向作为阻气性薄膜的层叠体赋予更好的耐加热性,能够更好地防止高温高湿下的阻气性的劣化。作为硅烷偶联剂,如果采用具有选自乙烯基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、脲基、异氰酸酯基之中的有机官能团的硅烷偶联剂,则因官能团具有疏水性而进一步提高耐水性。

[0078] 优选的是按水解后的重量比换算,硅烷偶联剂为混合溶液中的固体成分总量的 12wt% 以下。此外,优选的是 PVA 和硅烷偶联剂的合计为固体成分总量的 20wt% 以上且 50wt% 以下。如果硅烷偶联剂的量多,则不能得到作为阻气性被膜层的功能,因此是不优选的。

[0079] 在蒸镀层侧设置热塑性树脂层的情况下,通过对形成阻气性被膜层 23 后的表面进行等离子体处理,在表面上形成处理区域 23a。通过进行如此的表面处理,能够向阻气性

被膜层 23 的表面的处理区域 23a 导入新的官能团,从而能够提高与热塑性树脂的密合。作为等离子体处理,可列举出大气压等离子体处理、低温等离子体处理即反应性离子刻蚀处理、离子撞击处理等多种方式,但只要是可形成以下所示的表面状态的处理,对处理方法就不特别限定。此外,各种处理条件可根据各自处理方法而适宜设定。

[0080] 图 6 是在作为水溶性高分子采用 PVA 时,从阻气性被膜层的表面的 X 射线光电分光法 (XPS) 测定中得到的 C1s 波形的峰分离分析波谱的一个例子。关于测定条件,作为 X 射线源采用 MgK α 射线,将功率设定为 100W。C1s 波形可被分离成 C-C 键峰 (6) 及 C-OH 键峰 (7)。各自的键能的值为 285.0eV 附近 (C-C 键)、及 286.5eV 附近 (C-OH 键)。可由 C-C 键和 C-OH 键的峰强度求出官能团比率 $D(C-OH/C-C)$ 。在本发明的作为阻气性薄膜的层叠体中,优选阻气性被膜层的水溶性高分子的 C-C 键和 C-OH 键的官能团比率 $D(C-OH/C-C)$ 为 0.25 以上且 0.87 以下。如果官能团比率 D 低于 0.25,则因表面处理过于进行,不仅使密合性下降,而且也损害作为阻气性被膜层的功能。如果官能团比率 D 大于 0.87,则因处理效果差、不能导入官能团,而不能得到充分的密合强度。

[0081] 此外,关于阻气性被膜层 23,如果预处理后的官能团比 D 与预处理前的官能团比 D^0 之比 D/D^0 为 0.30 以上且 0.92 以下,则阻气性被膜层 23 与热塑性树脂层的密合更加牢固。如果 D/D^0 超出上述范围,因与上述相同的理由而不能得到改善密合性的效果。

[0082] 如果利用挤压层压法在具有上述表面的阻气性被膜层 23 上层叠热塑性树脂层 24,则可提高阻气性被膜层 23 与热塑性树脂层 24 的密合性。对于热塑性树脂,只要能够层叠就不特别限定,如上所述,例如可列举出:低密度聚乙烯树脂、高密度聚乙烯树脂、中密度聚乙烯树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯- α -烯烃共聚物、乙烯- α, β -不饱和羧酸共聚物及其酯化物或离子交联物、聚丙烯树脂、丙烯- α -烯烃共聚物、酸酐改性聚烯烃、以及环氧改性聚烯烃等树脂。它们可以使用单体,也可以使用混合 2 种以上而成的混合物。

[0083] 关于层压时的挤压温度及热塑性树脂层的厚度都如上所述。添加剂也如上所述。此外,也可以用共挤压方式层压 2 种以上的热塑性树脂,也可以将其它塑料薄膜层叠在热塑性树脂层上。

[0084] (实施例)

[0085] 以下,具体地对本发明的层叠体的实施例进行说明。再有,本发明并不限定于这些实施例。

[0086] (例 1)

[0087] 在厚 12 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜的未处理面上,按以下条件实施利用了反应性离子刻蚀 (RIE) 的预处理。作为电极,采用频率为 13.56MHz 的高频电源。

[0088] [等离子体处理条件]

[0089] 外加电力:120W

[0090] 处理时间:0.1sec

[0091] 处理气体:氩气

[0092] 处理单元压力:2.0Pa。

[0093] 自偏压值为 450V、Ed 值为 $210\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 。在该处理面上,在 320 $^{\circ}\text{C}$ 的挤压温度下,通过挤压层压低密度聚乙烯 (LDPE),按 15 μm 厚制膜,得到层叠体。进而在其上作为夹层基材层叠了 60 μm 厚的直链状低密度聚乙烯 (LLDPE) 薄膜。

[0094] (例 2)

[0095] 除了将上述例 1 中的 RIE 预处理时的处理时间设定为 0.5sec 之外,用与例 1 相同的方法制成了层叠体。自偏压值为 450V,Ed 值为 $430\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 。

[0096] (例 3)

[0097] 除了将上述例 1 中的 RIE 预处理时的外加电力设定为 500W 之外,用与例 1 相同的方法制成了层叠体。自偏压值为 900V,Ed 值为 $900\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 。

[0098] (例 4)

[0099] 除了在上述例 1 中,在 290°C 的挤压温度下挤压层压聚丙烯 (PP) 树脂之外,用与例 1 相同的方法制成了层叠体。

[0100] (例 5)

[0101] 除了在上述例 1 中不对 PET 薄膜进行预处理之外,用与例 1 相同的方法制成了层叠体。

[0102] (例 6)

[0103] 除了替代上述例 1 中的 RIE 预处理而对 PET 薄膜进行电晕处理之外,用与例 1 相同的方法制成了层叠体。

[0104] (例 7)

[0105] 在厚 15 μm 的聚酰胺 (Ny) 薄膜的未处理面上,按以下条件实施利用了反应性离子刻蚀 (RIE) 的预处理。作为电极,采用频率为 13.56MHz 的高频电源。

[0106] [等离子体处理条件]

[0107] 外加电力:120W

[0108] 处理时间:0.1sec

[0109] 处理气体:氩气

[0110] 处理单元压力:2.0Pa。

[0111] 自偏压值为 450V、Ed 值为 $210\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 。在该处理面上,在 320°C 的挤压温度下,通过挤压层压低密度聚乙烯 (LDPE),按 15 μm 厚制膜,得到层叠体。进而在其上作为夹层基材层叠了 60 μm 厚的直链状低密度聚乙烯 (LLDPE) 薄膜。

[0112] (例 8)

[0113] 除了将上述例 7 中的 RIE 预处理时的处理时间设定为 0.5sec 之外,用与例 7 相同的方法制成了层叠体。自偏压值为 450V,Ed 值为 $430\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 。

[0114] (例 9)

[0115] 除了在上述例 7 中,在 290°C 的挤压温度下挤压层压聚丙烯 (PP) 树脂之外,用与例 7 相同的方法制成了层叠体。

[0116] (例 10)

[0117] 除了在上述例 7 中不对 Ny 薄膜进行预处理之外,用与例 7 相同的方法制成了层叠体。

[0118] (例 11)

[0119] 除了替代上述例 7 中的 RIE 预处理而对 Ny 薄膜进行电晕处理之外,用与例 7 相同的方法制成了层叠体。

[0120] (例 12)

[0121] 在厚 20 μm 的聚丙烯 (PP) 薄膜的未处理面上,按以下条件实施利用了反应性离子刻蚀 (RIE) 的预处理。作为电极,采用频率为 13.56MHz 的高频电源。

[0122] [等离子体处理条件]

[0123] 外加电力 :200W

[0124] 处理时间 :0.2sec

[0125] 处理气体 :氩气

[0126] 处理单元压力 :2.0Pa。

[0127] 自偏压值为 550V、Ed 值为 $700\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 。在该处理面上,在 320°C 的挤压温度下,通过挤压层压低密度聚乙烯 (LDPE),按 15 μm 厚制膜,得到层叠体。进而在其上作为夹层基材层叠了 60 μm 厚的直链状低密度聚乙烯 (LLDPE) 薄膜。

[0128] (例 13)

[0129] 除了将上述例 12 中的 RIE 预处理时的处理时间设定为 0.5sec 之外,用与例 12 相同的方法制成了层叠体。自偏压值为 550V,Ed 值为 $1800\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}$ 。

[0130] (例 14)

[0131] 除了在上述例 12 中不对 PP 薄膜进行预处理之外,用与例 12 相同的方法制成了层叠体。

[0132] (例 15)

[0133] 除了替代上述例 12 中的 RIE 预处理而对 PP 薄膜进行电晕处理之外,用与例 12 相同的方法制成了层叠体。

[0134] [表面状态分析方法]

[0135] 在例 1 ~ 15 中,在基材上挤压层压热塑性树脂之前,通过 X 射线光电分光测定进行了利用 RIE 的预处理面的表面分析。测定中所用的 X 射线光电分光装置为日本电子株式会社制造的 JPS-90MXV,作为 X 射线源采用非单色化的 MgK α 射线 (1253.6eV),按功率 100W(10kV-10mA) 测定。定量分析采用在 O1s 中为 2.28、在 C1s 中为 1.00、在 N1s 中为 1.61 的相对灵敏度因子进行计算,作为元素比率求出 O 比 (O/C 或 O/(C+N))。C1s 波形的波形分离分析中使用高斯函数和洛伦斯函数的混合函数,带电校正进行了将源自苯环的 C-C 键峰设为 285.0eV 的校正。

[0136] [层压强度]

[0137] 在例 1 ~ 15 的层叠体中,采用 ORIENTEC 公司的 TENSILON 万能试验机 RTC-1250 测定了薄膜基材与层压的热塑性树脂层之间的层压强度 (按照 JIS Z1707)。在该测定时,一边用水润湿测定部位一边进行剥离。剥离角度为 180 度。结果列于表 1 中。此外,通过 X 射线光电分光测定确认了该层压强度测定后的试样的剥离面是基材还是层间。

[0138] 表 1

[0139]

	自偏压值 (V)	Ed 值 (W·m ⁻² ·sec)	元素比率	COO / C-C	C-C 半宽值 (eV)	润湿层压强度 (N / 15mm)	剥离面*
例 1	450	210	0.46	0.32	1.38	3.0	基材
例 2	450	430	0.47	0.30	1.49	3.5	基材
例 3	900	900	0.46	0.24	1.56	3.8	基材
例 4	450	210	0.46	0.32	1.38	4.2	基材
例 5	450	0	0.51	0.34	1.25	0.5	层间
例 6	450	0	0.56	0.38	1.30	0.7	层间
例 7	450	210	0.22	—	1.40	2.5	基材
例 8	450	430	0.23	—	1.43	3.2	基材
例 9	450	210	0.22	—	1.40	3.8	基材
例 10	450	0	0.16	—	1.35	0.3	层间
例 11	450	0	0.18	—	1.35	0.4	层间
例 12	550	700	0.11	—	1.55	5.5	基材
例 13	550	1800	0.05	—	1.52	6.0	基材
例 14	550	0	0.005	—	1.10	0.1	层间
例 15	550	0	0.14	—	1.30	0.3	层间

[0140] *剥离面 基材：由基材的凝聚破坏而产生的剥离

[0141] 层间：在基材 / 热塑性树脂的层间的剥离

[0142] 可知，例 1 ~ 4 与用于比较的例 5、6 相比，基材 / 热塑性树脂间的密合强度优良。同样，可知，例 7 ~ 9 与用于比较的例 10、11 相比，基材 / 热塑性树脂间的密合强度优良，例 12、13 与用于比较的例 14、15 相比，基材 / 热塑性树脂间的密合强度优良。这样，根据本发明，即使不进行在基材上的粘固涂布剂的涂布或挤压时的对热塑性树脂的臭氧处理等，也能够提供塑料基材与热塑性树脂的密合性良好的层叠体。

[0143] (例 21)

[0144] 在厚 12 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜的一个面上，利用采用电子束加热方式的真空蒸镀装置蒸镀金属铝，向其中导入氧气，形成 15nm 厚的氧化铝。在该氧化铝上利用凹版涂敷法涂布将下示的 A 液和 B 液按配合比 (wt%) 60/40 混合而成的溶液，然后干燥，形成 0.3 μm 厚的阻气性被膜层，制成了阻气性薄膜。

[0145] A 液：在 10.4g 的四乙氧基硅烷中加入 89.6g 的盐酸 (0.1N)，搅拌 30 分钟而被水解的固体成分为 3wt% (按 SiO₂ 换算) 的水解溶液；

[0146] B 液：聚乙烯醇的 3wt% 水 / 异丙醇溶液 (水：异丙醇的重量比为 90 : 10)。

[0147] 接着，在外加电力为 120W、等离子体密度 $E = 400W \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 的条件下对阻气性被膜层实施利用反应性离子刻蚀 (RIE) 的等离子体处理。作为处理气体采用氩 / 氧混合气体，将处理单元压力设定为 2.0Pa，自偏压值为 450V。

[0148] 在该阻气性被膜层上在 320°C 的挤压温度下进行挤压层压，形成 15 μm 厚的低密度聚乙烯 (LDPE)，得到层叠体。然后，在其上作为夹层基材层叠 60 μm 厚的直链状低密度聚乙烯 (LLDPE) 薄膜。

[0149] (例 22)

[0150] 在上述例 21 中，在外加电力为 1200W、等离子体密度 $E = 1700W \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 的条件下

对阻气性被膜层实施利用离子撞击的等离子体处理。作为处理气体采用氩气,将处理单元压力设定为 0.4Pa。除此以外,用与例 21 相同的方法制成层叠体。

[0151] (例 23)

[0152] 与例 21 同样地,在厚 12 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜的一个面上,利用采用电子束加热方式的真空蒸镀装置蒸镀金属铝,向其中导入氧气,形成 15nm 厚的氧化铝。在该氧化铝上利用凹版涂敷法涂布按配合比 (wt%) 70/25/5 混合下记所示的 A 液、B 液和 C 液而成的溶液,然后干燥,形成 0.3 μm 厚的阻气性被膜层,制成阻气性薄膜。

[0153] A 液:在 10.4g 的四乙氧基硅烷中加入 89.6g 的盐酸 (0.1N),搅拌 30 分钟而被水解的固体成分为 3wt% (按 SiO_2 换算) 的水解溶液;

[0154] B 液:聚乙烯醇的 3wt% 水 / 异丙醇溶液 (水:异丙醇的重量比为 90:10);

[0155] C 液:在 β -(3,4-环氧环己基)三甲氧基硅烷和异丙醇 (IPA 溶液) 中缓慢加入盐酸 (1N),在搅拌 30 分钟使其水解后,用水 / IPA = 1/1 溶液进行水解,调整成固体成分为 5wt% (按 $\text{R}^2\text{Si}(\text{OH})_3$ 换算) 的水解溶液。

[0156] 接着,在外加电力为 1200W、等离子体密度 $E = 1700\text{W} \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 的条件下对阻气性被膜层实施利用离子撞击的等离子体处理。作为处理气体采用氩气,将处理单元压力设定为 0.4Pa。

[0157] 在该阻气性被膜层上,在 320 $^{\circ}\text{C}$ 的挤压温度下进行挤压层压,形成 15 μm 厚的低密度聚乙烯 (LDPE),得到层叠体。进而,在其上作为夹层基材层叠 60 μm 厚的直链状低密度聚乙烯 (LLDPE) 薄膜。

[0158] (例 24)

[0159] 在上述例 23 中,在外加电力为 350W、等离子体密度 $E = 600\text{W} \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 的条件下对阻气性被膜层实施利用反应性离子刻蚀 (RIE) 的等离子体处理。作为处理气体采用氧气,将处理单元压力设定为 2.0Pa,自偏压值为 650V。除此以外,用与例 23 相同的方法制成层叠体。

[0160] (例 25)

[0161] 除了在上述例 21 中不对阻气性被膜层实施等离子体处理以外,用与例 21 相同的方法制成层叠体。

[0162] (例 26)

[0163] 在上述例 21 中,在外加电力为 1000W、放电量 $500\text{W} \cdot \text{min}/\text{m}^2$ 的条件下对阻气性被膜层进行了电晕放电处理。除此以外,用与例 21 相同的方法制成层叠体。

[0164] (例 27)

[0165] 除了在上述例 23 中不对阻气性被膜层进行等离子体处理以外,用与例 23 相同的方法制成层叠体。

[0166] (例 28)

[0167] 替代上述例 23 中的等离子体处理,而在外加电力为 10W、等离子体密度 $E = 15\text{W} \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 的条件下对阻气性被膜层实施利用反应性离子刻蚀 (RIE) 的等离子体处理。作为处理气体采用氩 / 氧混合气体,将处理单元压力设定为 2.0Pa,自偏压值为 100V。除此以外,用与例 23 相同的方法制成层叠体。

[0168] (例 29)

[0169] 替代上述例 28 中的等离子体处理,而在外加电力为 250W、等离子体密度 $E = 1300W \cdot \text{sec}/\text{m}^2$ 的条件下对阻气性被膜层实施利用反应性离子刻蚀 (RIE) 的等离子体处理。作为处理气体采用氩 / 氧混合气体,将处理单元压力设定为 2.0Pa,自偏压值为 650V。除此以外,用与例 28 相同的方法制成层叠体。

[0170] [表面状态分析方法]

[0171] 在例 21 ~ 29 中,在对阻气性被膜层实施的预处理前后,通过 X 射线光电分光测定进行了阻气性被膜层的表面分析。测定中所用的 X 射线光电分光装置为日本电子株式会社制造的 JPS-90MXV,作为 X 射线源采用非单色化的 MgK α 射线 (1253.6eV),按功率 100W (10kV-10mA) 测定。C1s 波形的波形分离分析中使用高斯函数和洛伦斯函数的混合函数,带电校正进行了将 C-C 键峰设定为 285.0eV 的校正。由波形分离分析求出了 C-C 键和 C-OH 键的峰强度。求出了预处理前的官能团比 D^0 (C-OH/C-C) 和预处理后的官能团比 D (C-OH/C-C)。此外,求出了 D/D^0 。

[0172] [层压强度]

[0173] 在例 21 ~ 29 的层叠体中,按照日本工业标准 JIS K6854-3 :1999 “粘结剂 - 剥离粘结强度试验方法 - 第 3 部 :T 型剥离”中规定的试验方法测定了层压强度。测定中采用了 ORIENTEC 公司制造的 TENSILON 万能试验机 RTC-1250。

[0174] 表 2

[0175]

	D(C-OH/C-C)	D/D ⁰	层压强度 (N/15mm)	密合判定
例 21	0.73	0.75	1.5	○
例 22	0.55	0.58	2.0	○
例 23	0.45	0.50	1.0	○
例 24	0.26	0.32	1.1	○
例 25	0.98	1.0	0.05	×
例 26	0.23	0.26	0.2	△
例 27	0.89	1.0	0.02	×
例 28	0.88	0.94	0.3	△
例 29	0.23	0.28	0.05	×

[0176] 可知,例 21 ~ 24 与用于比较的例 25 ~ 29 相比,阻气性被膜层 / 热塑性树脂间的密合强度优良。这样,根据本发明,即使不进行在阻气性被膜层上的粘固涂布剂的涂布或挤压时的对热塑性树脂的臭氧处理等,也能够提供阻气性被膜层与热塑性树脂的密合性良好的层叠体。

[0177] (例 30)

[0178] 对例 23 的阻气性薄膜的阻气性被膜层同样地实施等离子体处理,进而对基材的聚对苯二甲酸乙二酯面也进行了与例 1 相同的等离子体处理。

[0179] 另外准备了用氨基甲酸酯系 2 液固化的油墨实施了印刷的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜。在该聚对苯二甲酸乙二酯薄膜的印刷面上涂布氨基甲酸酯 2 液固化的粘固涂布剂,通过挤压层压马来酸酐接枝聚丙烯 (MAH-graftedPP),按厚 20 μm 制成了薄膜。采用对两面实施了上述等离子体处理的阻气性薄膜作为夹层基材,在经过等离子体处理的聚对苯二甲酸乙二酯面上直接贴合上述马来酸酐接枝聚丙烯,进而,不在阻气性被膜面上涂布粘固涂布剂而直接通过挤压层压马来酸酐接枝聚丙烯按厚 20 μm 制成薄膜。在马来酸酐接枝聚丙烯膜面上,作为第 2 夹层基材,挤压另外准备的未拉伸的聚丙烯薄膜来层叠。

[0180] PET/油墨/AC/马来酸酐接枝聚丙烯/(处理面)PET/蒸镀层/阻气性被膜层(处理面)/马来酸酐接枝聚丙烯/CPP

[0181] 采用两片该层叠体,使 CPP 面对置并密封周边部,制作小袋,在其中填充水,进行蒸馏杀菌处理。蒸馏条件为蒸汽式蒸馏,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行 120 分钟。

[0182] 层压强度如下:

[0183] 在马来酸酐接枝聚丙烯/(处理面)PET 之间,

[0184] 蒸馏前:2.4N/15mm、蒸馏后:1.5N/15mm;

[0185] 在阻气性被膜层(处理面)/马来酸酐接枝聚丙烯之间,

[0186] 蒸馏前:1.0N/15mm、蒸馏后:4.1N/15mm。

[0187] 该测定是利用 T 型剥离试验在干燥状态下进行的。

[0188] 氧透过率为蒸馏前:0.38 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 、蒸馏后:0.45 $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{天}$ 。该测定是在 30 $^{\circ}\text{C}$ 、70% RH 的条件下采用 MOCON 公司制造的测定仪(仪器名称:OXTRAN)进行的。

[0189] 根据本发明,通过采用经过等离子体处理的预处理的塑料基材,即使直接在基材上挤压层压热塑性树脂,也能够提供基材与热塑性树脂的密合良好的层叠体。此外,由于对热塑性树脂没有限制,因此能够使用普通的热塑性树脂,在进行挤压层压时不需要在基材上涂布粘固涂布剂或对热塑性树脂进行臭氧处理等,因而可得到能适应各种包装材料的突出的优点。

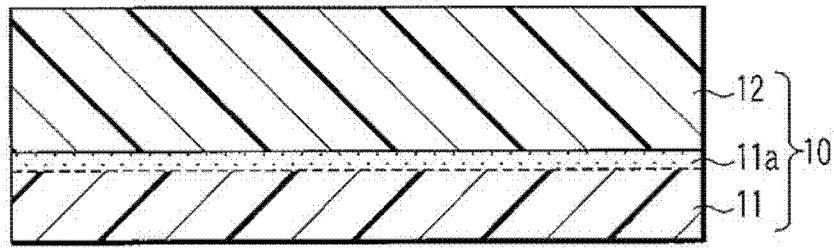


图 1

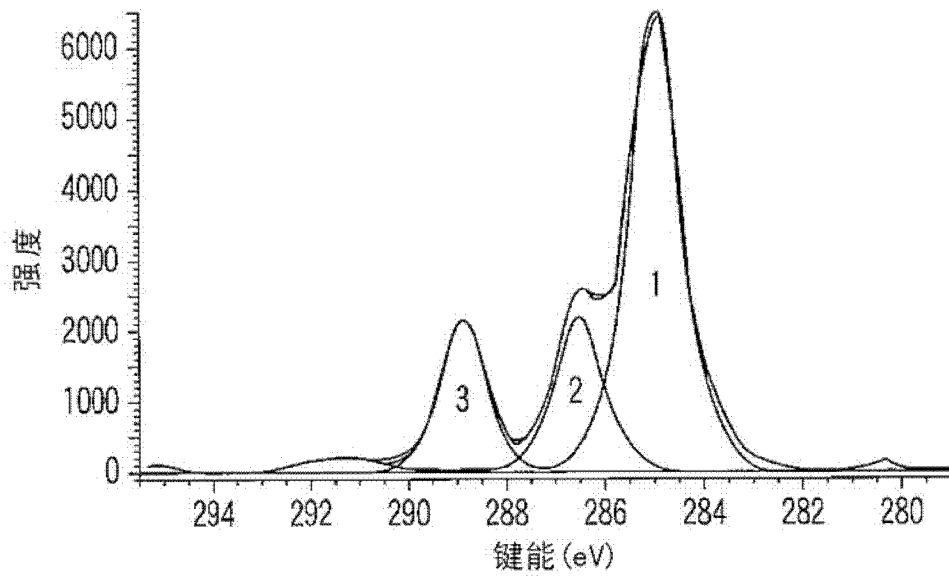


图 2

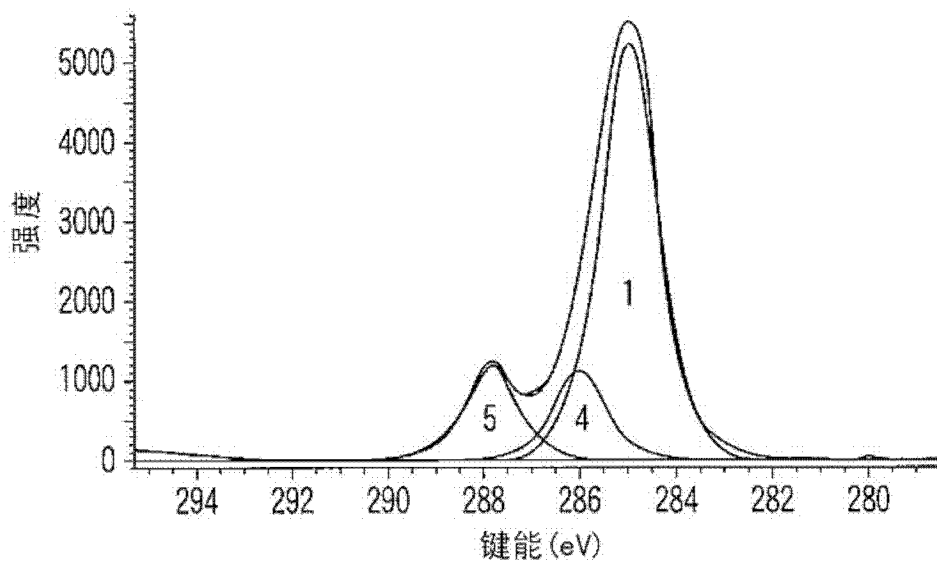


图 3

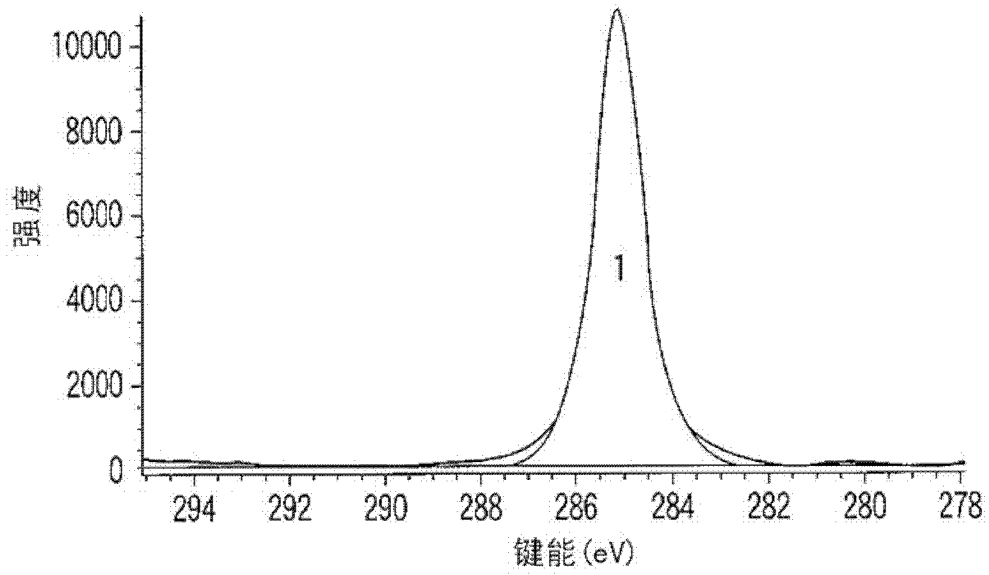


图 4

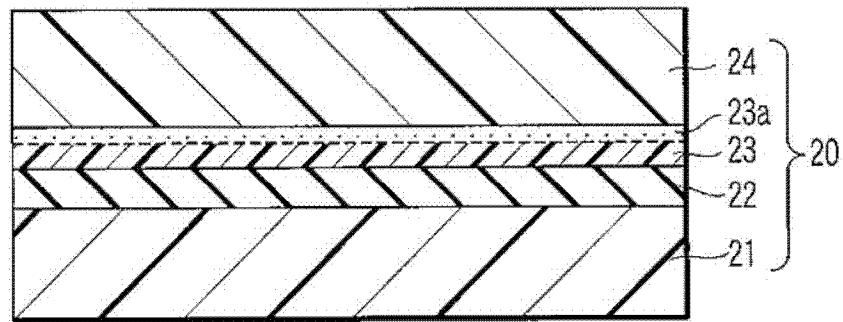


图 5

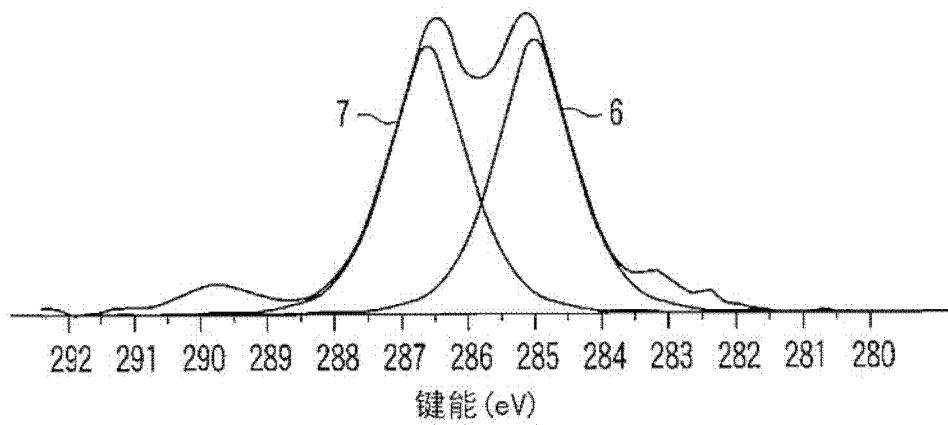


图 6