



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94101168.2

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C08J 5/18

[43]公开日 1994年10月19日

[22]申请日 94.1.27

[30]优先权

[32]93.1.27 [33]JP[31]31404/93

[71]申请人 吴羽化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 田中英明 大场弘行 广濑和彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 杨丽琴

C08L 29/04 C08L 33/10

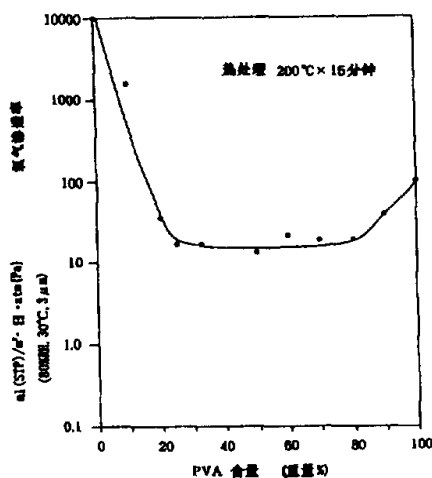
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 气体阻挡薄膜及其生产工艺

[57]摘要

在此公开的是一种从含有重量比为 95:5~20:80 的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的气体阻挡薄膜,其在 30℃和 80%相对湿度的条件下测定的氧气渗透率常数为  $1.25 \times 10^{-3} \text{ml (STP) \cdot cm / m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \{ \text{Pa} \}$  或更小。也公开了一种气体阻挡薄膜生产工艺,其中从含有聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的薄膜在特定条件下进行热处理。本发明的气体阻挡薄膜在高湿条件下的气体阻挡性能极其优异,防水性也极好。



# 权 利 要 求 书

---

1、一种从含有重量比为95：5~20：80的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的、且在30℃和80%相对湿度的条件下测定的氧气渗透率常数为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ml (STP) \cdot cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 或更小的气体阻挡薄膜。

2、按照权利要求1的气体阻挡薄膜，其中聚乙烯醇的皂化度为至少95%，且平均聚合度范围为300~2,500。

3、按照权利要求1的气体阻挡薄膜，其中聚(甲基)丙烯酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或其混合物，且其平均分子量范围为2,000~250,000。

4、按照权利要求1的气体阻挡薄膜，其中该薄膜是从一种含有重量比为90：10~20：80的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的。

5、按照权利要求1的气体阻挡薄膜，其中该薄膜是从一种含有重量比为80：20~20：80的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的。

6、按照权利要求1的气体阻挡薄膜，其中该薄膜是从一种含有重量比为60：40~20：80的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的。

7、按照权利要求1的气体阻挡薄膜，其中氧气渗透率常数是

6.  $25 \times 10^{-4} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$  或更小。

8、按照权利要求1的气体阻挡薄膜，其中氧气渗透率常数是  $3.13 \times 10^{-4} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$  或更小。

9、一种气体阻挡薄膜的生产工艺，包括从含有重量比为 95 : 5 ~ 20 : 80 的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成一种薄膜，然后在满足下列关系式(a)和(b)的条件下对薄膜进行热处理。

$$(a) \log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$$

$$(b) 373 < T < 523$$

其中t系指热处理时间(分钟)，T表示热处理温度( $^{\circ} \text{K}$ )。

10、按照权利要求9的工艺，其中聚乙烯醇的皂化度为至少 95%，且平均聚合度范围为 300 ~ 2,500。

11、按照权利要求9的工艺，其中聚(甲基)丙烯酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或其混合物，且其平均分子量范围为 2,000 ~ 250,000。

12、按照权利要求9的工艺，其中该薄膜是从一种含有重量比为 90 : 10 ~ 20 : 80 的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的。

13、按照权利要求9的工艺，其中该薄膜是从一种含有重量比为 80 : 20 ~ 20 : 80 的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的。

14、按照权利要求9的工艺，其中该薄膜是从一种含有重量比为 60 : 40 ~ 20 : 80 的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的。

15、按照权利要求9的工艺，其中该薄膜是用一种溶剂浇铸工艺从含有聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物的水溶液形成的

16、按照权利要求9的工艺，其中从含有聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的薄膜在满足下列关系式(c)和(d)的条件下进行

热处理:

$$(c) \log t > -0.0278 \times T + 14.14$$

$$(d) 373 < T < 523$$

17、按照权利要求9的工艺,其中从含有聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的薄膜在满足下列关系式(d)和(b)的条件下进行热处理:

$$(d) \log t > -0.0274 \times T + 14.14$$

$$(b) 373 < T < 523。$$

# 说 明 书

---

## 气体阻挡薄膜及其生产工艺

本发明涉及气体阻挡薄膜。更具体地说，本发明涉及从一种含有聚乙烯醇(PVA)和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的，具有优异氧气阻挡性能的薄膜。按照本发明的薄膜，其防水性和氧气阻挡性能优异，没有任何氯原子，因而适合用作食品包装材料等。

PVA薄膜是利用以水为溶剂的浇铸工艺或挤压工艺形成的。这种PVA薄膜的特色在于它柔软、抗静电。此外，具有干状态合成树脂薄膜中最好的氧气阻挡性能。因此，迄今为止，PVA薄膜的使用一直是旨在充分利用这种气体阻挡性能，打进需要良好氧气阻挡性能的包装材料领域。然而，PVA薄膜的氧气阻挡性能主要取决于湿度，因而在高湿度条件下因吸湿而受到很大程度损害。此外，PVA薄膜容易溶于沸水中。

迄今为止，PVA薄膜一直以具有多层结构的层压薄膜形式使用，当将其用于需要实用氧气阻挡性能的目的时其结构具有至少2层PVA薄膜和另一种薄膜，从而尽可能减少湿度的影响。然而，在形成层压薄膜的方法中，水蒸气阻挡性能和防水性依然不足。因此，需要改善PVA本身的防水性并使PVA薄膜即使在高湿度条件下也能满意地保持良好的氧气阻挡性能。

为了解决上述涉及PVA薄膜的问题，至今人们一直在进行各种研究，例如以下所述的研究。

(1)通过PVA中羟基的化学改性，赋予防水性:

已经知道的是用醛使PVA中的羟基转化成缩醛形式。然而，这种方法的缺点在于虽然能使PVA具有水不溶性，但如果吸水，所形成薄膜的氧气阻挡性能就会显著降低。

在美国专利No. 2, 169, 250中，提出了从含有PVA和多元羧酸的混合水溶液形成薄膜、纤维等，并加热所形成的产品，以使PVA中的羟基与该多元羧酸反应从而形成一种交联结构，因而使所形成的产品不溶于水。

(2)通过热处理，赋予防水性:

PVA薄膜往往因热处理而结晶，从而改善其防水性。此外，PVA薄膜的双轴拉伸能促使其取向和结晶，还能改善其机械性能。因此，已经知道的是对PVA薄膜进行双轴拉伸和热处理，从而改善其防水性或防潮性。然而，这种方法的缺点在于虽然能赋予PVA薄膜以水不溶性，但如果吸水，该薄膜的氧气阻挡性能就会显著降低。具体地说，在高湿度条件下，由于吸湿，该薄膜会发生形变和物理性能变化。

(3)通过聚偏二氯乙烯胶乳涂布,赋予防水性:

已经知道的是用一种偏二氯乙烯胶乳涂布PVA薄膜，从而赋予该PVA薄膜以防潮性。然而，当它在废物处理中焚烧时，聚偏二氯乙烯中的氯会导致产生氯气，因而从环境观点来看这种方法有问题。

(4)通过共聚，赋予防水性:

当乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物水解时，得到乙烯-乙醇共聚物

(EVOH)。EVOH薄膜是一种兼备PVA薄膜特有的良好氧气阻挡性能和热塑性薄膜固有的性能的薄膜。然而，EVOH薄膜的氧气阻挡性能在很大程度上取决于湿度。在防止因吸潮而降低氧气阻挡性能方面，尚未得到充分改善。

如上所述，从在干燥条件下、甚至在高湿或高温高湿条件下保持PVA薄膜的优异氧气阻挡性能的观点来看，赋予PVA薄膜以防水性的惯用措施仍然是不够的。

另一方面，已经有人提出了利用PVA和聚丙烯酸的混合物的薄膜和片材(例如，日本专利申请公开No. 47743/1988，和日本专利公报No. 14376/1990与27941/1990)。这些薄膜和片材全都是可溶于水或可吸收水的，不是具有良好防水性和氧气阻挡性能的薄膜。

顺便提一下，上述美国专利No. 2, 169, 250也公开了使用聚甲基丙烯酸或聚丙烯酸作为与PVA反应的多元羧酸。作为其一个具体实例，描述的是使一种甲基丙烯酸单体在PVA水溶液中聚合，把所形成的反应混合物浇铸在一个支撑体上，使水蒸发，然后在140°C将干膜加热5分钟，从而使PVA与聚甲基丙烯酸反应，得到一种不溶于水的薄膜(实例I)。然而，按照本发明者研究的结果，任何一种在高湿条件下显示出优异氧气阻挡性能的薄膜都不可能由这种热处理条件得到。此外，即使采用这一文件中所述的其它具体热处理条件(实例II-V)，也不可能从PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物得到任何一种在高湿条件下显示优异氧气阻挡性能的薄膜。

本发明的一个目的正是要提供一种从PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的、在高湿条件下显示极其优异的氧气阻挡性能而且还具有优异防水性的薄膜。

本发明者已进行了广泛的研究。结果，已发现，当一种薄膜是从一种按特定比例含有PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物诸如通过把该混合物的水溶液浇铸到一个支撑体上然后使所得到的膜干燥而形成并在特定条件下对该干膜进行热处理时，能够得到一种与单独由PVA制成的薄膜相比不用说干燥条件即使在高湿条件下也具有显著改善的氧气阻挡性能(氧渗透率常数)及优异防水性的薄膜。此外，这种薄膜不含氯原子，因而当它焚烧时不产生氯气。

本发明已在此发现基础上得以完成。

按照本发明，由此提供的是一种从含有重量比为95：5~20：80的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的、在30°C和80%相对湿度(RH)的条件下测定的氧渗透率常数为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ml (STP) \cdot cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 或更小的气体阻挡薄膜。

按照本发明，也提供的是一种气体阻挡薄膜生产工艺，该工艺包括从一种含有重量比为95：5~20：80的聚乙烯醇和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成一种薄膜，然后在满足下列关系式(a)和(b)的条件下对该薄膜进行热处理：

$$(a) \log t > -0.0282 \times T + 14.14$$

$$(b) 373 < T < 523$$

式中t系指热处理时间(分钟)，而T表示热处理温度(°K)。

图1是一幅曲线图，说明通过改变PVA与PAA(聚丙烯酸)的混合比得到的热处理薄膜的PVA含量与氧气渗透率之间的关系；

图2是一幅曲线图，说明从PVA和PAA的混合物形成且通过改变热处理温度得到的热处理薄膜的热处理温度、热处理时间和氧气渗透率之间的关系；



图3是一幅曲线图，说明能得到氧气渗透率常数为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ml (STP) \cdot cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 或更小的热处理薄膜的热处理条件。

以下将详细说明本发明。

可用于实施本发明的PVA的较好实例可以包括那些皂化度较好为至少95%、更好地为至少98%且平均聚合度较好为300-2,500、更好地为300-1,500的PVA。

可用于实施本发明的聚(甲基)丙烯酸是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或其混合物，且在其分子中有至少2个羧基。其较好的实例可以包括丙烯酸或甲基丙烯酸的均聚物及其共聚物。

聚(甲基)丙烯酸的平均分子量范围较好为2,000~250,000。

具有高皂化度的PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合体系兼容性优异，而且诸如当溶于水时可以提供一种充分混合的溶液。从这些成分的混合物形成一种薄膜的工艺包括(溶剂浇铸)工艺，其中把该混合物的水溶液浇铸到个支撑体如玻璃板或塑料薄膜上并使该混合物干燥而形成一种薄膜；(挤压)工艺，其中一种由该混合物以高浓度溶于水形成的液体由一台挤压机在施加一定排出压力的同时通过一个细小狭缝浇铸成薄膜形式，并使所形成的含水薄膜在一个转鼓或带上干燥；等。这些成膜工艺中，溶剂浇铸工艺较好，因为可以从PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物水溶液得到一种透明度优异的干薄膜。

为了得到PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物，使用的是使各聚合物溶于水的方法，使各聚合物的水溶液混合的方法，使(甲基)丙烯酸单体在PVA水溶液中聚合的方法等。这种混合物可以用除水以外的其它溶剂获得。在使用溶剂浇铸工艺的情况下，聚合物混合物的浓度一般调节到大约5-30%(重量)。顺便提一下，当制备水溶液或以混

合物溶于水的高浓度液体时，如果希望，可以适当添加除水外的其它溶剂，例如醇类、增韧剂等。对薄膜的厚度没有特别限制，因此，它可以根据预期终端用途的需要适当地加以确定。然而，其量级一般可为 $0.1-500\mu\text{m}$ ，较好为 $0.5-200\mu\text{m}$ ，最好为 $1-100\mu\text{m}$ 。

图1是一幅说明在80%RH、 $30^{\circ}\text{C}$ 和薄膜厚度 $3\mu\text{m}$ 的条件下测定薄膜的氧气渗透率得到的数据(见表1)的曲线图，这些薄膜是通过改变PVA与聚丙烯酸的混合比，按照溶剂浇铸工艺提供各种不同组成的干薄膜，并在 $200^{\circ}\text{C}$ 对其进行15分钟热处理得到的。如同从图1显而易见的，PVA含量在20-95%(重量)范围内的薄膜与单独由PVA形成的薄膜相比，在高湿条件下显示出优异的氧气阻挡性能。根据这些实验数据，从改善氧气阻挡性能的观点来看，PVA与聚(甲基)丙烯酸的质量混合比必须控制到95:5~20:80，较好是90:10~20:80，更好的是80:20~20:80。

如同从表1显而易见的，按照本发明的热处理工艺令人惊奇地允许提供随着聚(甲基)丙烯酸混合比例的增加，即使在100%RH、 $30^{\circ}\text{C}$ 和薄膜厚度为 $3\mu\text{m}$ 的条件下氧气渗透率也有更加显著改善的薄膜。更具体地说，如果PVA与聚(甲基)丙烯酯的质量混合比落入60:40~20:80、较好50:50~20:80的范围，则能得到即使在100% RH( $30^{\circ}\text{C}$ )这样极端严酷的高湿条件下也显示出优异的氧气阻挡性能的薄膜。

图2是一幅说明测定热处理薄膜的氧气渗透率( $30^{\circ}\text{C}$ ，80%RH)得到的数据(见表2)的曲线图，这些薄膜是通过从一种含有重量比为60:40的PVA和聚丙烯酸的混合物的水溶液形成干薄膜(厚度： $3\mu\text{m}$ )，并分别以不同的热处理温度和热处理时间对这些干薄膜进

行热处理得到的。如同从图2显而易见的，当打算形成一种氧气渗透率低的薄膜时，如果热处理温度高，则处理时间可以相对地缩短。然而，随着热处理温度变低，它需要更长的时间。一种单独由PVA形成的热处理薄膜(厚度： $3\mu\text{m}$ )的氧气渗透率( $30^{\circ}\text{C}$ ， $80\%RH$ )为大约 $100\text{ml}(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm}\{\text{Pa}\}$ 。因此，关于热处理温度、热处理时间和氧气渗透率的实验数据的排布已经揭示，为了使从PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的薄膜的氧气渗透率比单独由PVA形成的薄膜有更大的改善，这种混合物的薄膜必须在热处理温度和热处理时间满足下列关系式(a)和(b)的条件下进行热处理：

$$(a) \log t \geq -0.0282 \times T + 14.14$$

$$(b) 373 < T < 523$$

式中 $t$ 系指热处理时间(分钟)， $T$ 表示热处理温度( $^{\circ}\text{K}$ )。

采用这种热处理条件可以得到一种从PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的、具有如在 $30^{\circ}\text{C}$ 和 $80\%RH$ 的条件下测定的氧气渗透率常数为 $1.25 \times 10^{-3}\text{ml}(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm}\{\text{Pa}\}$ 或更小所证实的优异气体阻挡性能的薄膜。

为了达到在 $3\mu\text{m}$ 厚薄膜中 $50\text{ml}(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm}\{\text{Pa}\}$ 或更低的氧气渗透率( $30^{\circ}\text{C}$   $80\%RH$ )，较好是采用满足下列关系式(c)的热处理条件：

$$(c) \log t \geq -0.0278 \times T + 14.14$$

采用这种热处理条件(c)可以得到一种氧气渗透率常数( $30^{\circ}\text{C}$ 、 $80\%RH$ )为 $6.25 \times 10^{-4}\text{ml}(\text{STP})\cdot\text{cm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{atm}\{\text{Pa}\}$ 或更小的薄膜。

类似地，为了达到在 $3\mu\text{m}$ 厚薄膜中 $25\text{ml}(\text{STP})/\text{m}^2\cdot\text{日}\cdot\text{atm}\{\text{Pa}\}$ 或更低的氧气渗透率( $30^{\circ}\text{C}$ ， $80\%RH$ )，较好是采用满足下列关系式

(d) 的热处理条件:

$$(d) \log t > -0.0274 \times T + 14.14$$

采用这种热处理条件(d)可以得到一种氧气渗透率常数(30°C, 80%RH)为 $3.13 \times 10^{-4} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ 或更小的薄膜。

热处理温度选自100°C (373° K)至250°C (523° K)这一范围。然而,如果热处理温度落入一个较低的温度范围,则需要非常长的热处理时间才能得到一种氧气阻挡性能高的薄膜,导致生产率降低。随着热处理温度提高,可以用较短的热处理时间达到高的氧气阻挡性能。然而,如果温度太高,则存在着温度可能更加接近PVA的熔点的可能性,从而可能发生脱色和/或分解。因此,较好能把热处理温度控制到范围为120°C (393° K)~240°C (513° K),更好的是160°C (433° K)~230°C (503° K)。

顺便提一下,已经发现,干燥条件(30°C, 0%RH, 薄膜厚度 $3 \mu\text{m}$ )下的氧气渗透率只需通过把一种含有重量比为90:10~50:50范围内的PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物的水溶液浇铸成一种干薄膜就能比以类似方法形成的简单PVA薄膜所有改善,而且当PVA与聚丙烯酸的比例是80:20(重量)时,这种混合物薄膜的氧气渗透率达到最小值。然而,这种干薄膜只有在干燥或低湿度条件下才显示出像简单PVA薄膜一样的优异气体阻挡性能。在高湿条件下,这样的性能受到很大损害,此外,这种薄膜也容易溶于沸水中。

相反,采用按照本发明的热处理条件可以得到一种即使在高湿条件下也能显出迄今为止尚未达到的高氧气阻挡性能的防水薄膜。如上所述,美国专利No. 2,169,250公开了一种由PVA和聚甲基丙烯酸的混合物组成的热处理薄膜。然而,该文献中的热处理条件只是打

算用来形成一种交联结构，从而使该薄膜不溶于水。如果把该文献中具体描述的热处理温度和时间应用于按照本发明的混合物薄膜，则不能得到任何一种在高湿条件下显示高气体阻挡性能的薄膜。在这一方面，本发明中所使用的热处理条件是迄今为止尚未公开的新事物。此外，在这样的条件下得到的薄膜也是新型氧气阻挡薄膜。

按照本发明的气体阻挡薄膜在高湿条件下显示出高氧气阻挡性能，因而尤其适合用于食品包装材料领域，以单一薄膜形式或与一种或多种其它薄膜的层压薄膜形式使用。

PVA薄膜的氧气渗透率很大程度上取决于湿度，因而不适合在高湿条件下使用。为赋予PVA薄膜以防水性，已提出了很多方案。然而，从充分保持PVA薄膜在干燥条件下甚至在高湿条件下的优异氧气阻挡性能的观点来看，这样的方案仍然是不够的。这样处理的PVA薄膜难以在较高温度和湿度的条件下使用。相反，本发明使得能通过使用专门的热处理条件，提供从一种含有PVA和聚(甲基)丙烯酸的混合物形成的，在高湿条件下气体阻挡性能极其优异且防水性也极好的薄膜。

按照本发明的薄膜即使在高湿条件下也具有优异的氧气阻挡性能，而且即使在高温和高湿条件下也表现出优异的防水性，因而适合作为食品包装材料用于包装易受氧气恶化的食品和饮料，例如肉类，加工的肉产品如火腿和红肠，果汁，汽水等。

以下将用下列实例和比较实例更具体地描述本发明。然而，应当记住的是，本发明并非仅限于下列实例。

## 实例1

Poval 105 (Kuraray Co., Ltd. 的产品,商品名; 皂化度: 98.5%; 平均聚合度: 500) 和一种25% (重量) 聚丙烯酸水溶液 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 的产品, 平均分子量: 150,000) 分别用作PVA和聚丙烯酸(PAA), 制备各自的10% (重量) 水溶液。把这些溶液混合, 以制备一种含有重量比为60:40的PVA和PAA的混合物水溶液。

用K CONTROL涂布器303 (RK Print-Coat Instrument, Ltd. 制造) 将这种混合物溶液涂布到一种拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜(拉伸PET薄膜, 16 $\mu$ m厚)上, 然后用干燥机使水蒸发, 从而得到一种3 $\mu$ m厚干薄膜。其上形成了这种干薄膜的拉伸PET薄膜在一台烘箱中于200 $^{\circ}$ C进行15分钟热处理。结果, 得到一种氧气阻挡性能十分优异的薄膜, 其中该干薄膜在80%RH和30 $^{\circ}$ C条件下的氧气渗透率被改善到每3微米( $\mu$ m)厚度为21ml (STP)/ $m^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm}$  (Pa)。这种热处理薄膜不溶于沸水中。

### 氧气渗透率测定

按照本发明的薄膜的氧气渗透率按如下确定: 利用氧气渗透率测试仪OX-TRAN (商品名) 2/20和100TWIN (两种仪器均由Modern Control Company制造) 进行测定, 并按照下列方程计算 $P_{\text{薄膜}}$ :

$$1/P_{\text{总}} = 1/P_{\text{薄膜}} + 1/P_{\text{PET}}$$

式中 $P_{\text{总}}$ 系指涂布了本发明薄膜的拉伸PET薄膜的氧气渗透率,  $P_{\text{薄膜}}$ 代表按照本发明的薄膜的氧气渗透率, 且 $P_{\text{PET}}$ 代表作为支撑体的拉伸PET薄膜的氧气渗透率。

### 比较实例1

用与实例1相同的方法，在拉伸PET薄膜上形成一种 $3\mu\text{m}$ 厚干薄膜然后进行热处理，所不同的是，使用一种10%（重量）PVA水溶液代替实例1中PVA和PAA的混合物，从而得到一种在80%RH和 $30^\circ\text{C}$ 条件下的氧气渗透率为每 $3\mu\text{m}$ 厚度 $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm (Pa)}$ 的PVA薄膜。这种PVA薄膜可溶于沸水。

此外，用与实例1相同的方法，形成一种干薄膜然后进行热处理，所不同的是，用一种10%（重量）PAA水溶液代替实例1中PVA和PAA的混合物，从而获得一种在80%RH和 $30^\circ\text{C}$ 条件下的氧气渗透率为每 $3\mu\text{m}$ 厚度 $10,000\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm (Pa)}$ 的PAA薄膜。这种PAA薄膜可溶于沸水。

### 实例2和比较实例2

使用与实例1中相同的PVA和PAA的10%（重量）水溶液，制备混合水溶液，从而给出如表1中所示的PVA/PAA = 90/10 ~ 20/80的重量组成。这些混合物溶液用与实例1中相同的方法分别在拉伸PET薄膜上形成 $3\mu\text{m}$ 厚干薄膜。

为比较起见，也形成了一种组成为PVA/PAA = 10/90的干薄膜（比较实例2）。

①不对该薄膜进行任何热处理，在0%RH和 $30^\circ\text{C}$ 的干燥条件下，测定由此得到的每一种干薄膜的氧气渗透率。结果列上表1中（见表1中的“干燥”栏）。

②由此得到的每一种干薄膜在 $200^\circ\text{C}$ 进行15分钟热处理，以形成一种热处理薄膜。在80%RH和 $30^\circ\text{C}$ 的高湿条件下，测定这种热处理

薄膜的氧气渗透率。结果列于表1中(见表1中“80%RH”栏)。

(3)在100%RH和30°C的高湿条件下,测定上述热处理薄膜的氧气渗透率。结果列于表1中(见表1中“100%RH”栏)。

顺便提一下,在上述条件下对实例1和比较实例1中得到的、热处理前和热处理后的薄膜测定的氧气渗透率结果也一并列入表1中

表 1

| 组 成<br>(重 量 比) |     | 氧 气 渗 透 率<br>ml (STP) / m <sup>2</sup> · 日 · atm {Pa}, (30°C, 3 μm) |       |         |
|----------------|-----|---|-------|---------|
| PVA            | PAA | 干燥  | 80%RH | 100%RH  |
| 100            | 0   | 1.2   | 100   | 1820    |
| 90             | 10  | 1.2   | 39    | 1040    |
| 80             | 20  | 0.3   | 19    | 190     |
| 70             | 30  | 0.4   | 19    | 220     |
| 60             | 40  | 0.9   | 21    | 110     |
| 50             | 50  | 1.2   | 16    | 77      |
| 30             | 70  | 2.1   | 17    | 49      |
| 25             | 75  | -   | 17    | 20      |
| 20             | 80  | -   | 35    | 37      |
| 10             | 90  | 3.0   | 1350  | N. D. * |
| 0              | 100 | 2.6   | 10000 | N. D. * |

(\*) N. D. 系指氧气渗透率的测定不可能进行, 因为该薄膜在测定期间开始溶解, 从而变得不可能保持该薄膜的形状。



表1数据中说明在80%RH和30°C条件下测定的氧气渗透率和PVA含量之间关系的数据用图示法表示在图1中。

如同从表1和图1显而易见的，应当理解按照本发明的薄膜在80%RH和30°C的高湿条件下显示出优异的氧气阻挡性能。此外，它们还有一个特征，即它们即使在100%RH和30°C的极端高湿条件下也保持优异的氧气阻挡性能。已经通过进行热处理得到的本发明的所有薄膜都不溶于沸水。相反，热处理前的所有薄膜都可溶于沸水。

### 实例3

用与实例1中相同的方法，在拉伸PET薄膜上形成一种组成为PVA:PAA=60:40(重量)的3 $\mu$ m厚干薄膜。多份已在其上形成了这种干薄膜的拉伸PET薄膜在烘箱中分别用表2中所示的不同热处理温度和热处理时间进行热处理。在80%RH和30°C的条件下测定每一份热处理薄膜的氧气渗透率。结果列于表2中。

表 2

| 热 处 理 条 件 |      | 氧 气 渗 透 率<br>ml (STP) / m <sup>2</sup> · 日 · atm (Pa)<br>(30°C, 80%RH, 3 μm) |
|-----------|------|--|
| 温 度       | 时 间  |  |
| 120°C     | 2小时  | N. D. *  |
|           | 4小时  | N. D. *  |
|           | 8小时  | 1010   |
|           | 16小时 | 280  |
|           | 31小时 | 100  |
| 140°C     | 1小时  | 1570   |
|           | 2小时  | 430  |
|           | 4小时  | 110  |
|           | 8小时  | 35   |
|           | 16小时 | 14   |
| 160°C     | 30分钟 | 330  |
|           | 1小时  | 52   |
|           | 2小时  | 22   |
|           | 4小时  | 9  |
| 180°C     | 15分钟 | 270  |
|           | 30分钟 | 54   |
|           | 1小时  | 14   |
|           | 2小时  | 6  |
| 200°C     | 3分钟  | 1200   |
|           | 5分钟  | 260  |
|           | 10分钟 | 55   |
|           | 15分钟 | 21   |
| 230°C     | 3分钟  | 33   |
|           | 5分钟  | 14   |
|           | 10分钟 | 8  |

(\*) N. D. 系指该测定不可能进行, 因为作为支撑体的拉伸PET薄膜的氧气渗透率接近于已在其上涂布了按照本发明的薄膜的拉伸PET薄膜的氧气渗透率。

关于表2中的数据，在每一种热处理温度中热处理时间与氧气渗透率之间的关系都用图示法表示在图2中。

如比较实例1中所述，当PVA薄膜(厚度： $3\mu\text{m}$ )在 $200^{\circ}\text{C}$ 进行15分钟热处理时，得到一种在80%RH和 $30^{\circ}\text{C}$ 的氧气渗透率为 $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm (Pa)}$ 的热处理薄膜。在图2中，找到了表示氧气渗透率为 $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm (Pa)}$ 的直线与各热处理温度的直线的交叉点。由此找到的交叉点用图示法表示，分别以热处理温度为横座标轴，热处理时间(小时)的常用对数为纵座标轴，在图3中呈现为一条直线。这条直线指出达到氧气渗透率为 $100\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm (Pa)}$ 所需的热处理温度和时间。为了达到低于这一数值的氧气渗透率，即氧气渗透率常数不大于 $1.25 \times 10^{-3} \text{ml (STP)} \cdot \text{cm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm (Pa)}$ ，热处理必须在满足关系式(a)和(b)的范围内进行。

图3中所示的直线以上的区域指出了这一范围的一部分。

当使用一条指出氧气渗透率为 $50\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm (Pa)}$ 的直线时，可以得到关系式(c)。此外，当使用一条指出氧气渗透率为 $25\text{ml (STP)}/\text{m}^2 \cdot \text{日} \cdot \text{atm (Pa)}$ 的直线时，可以得到关系式(d)。

#### 实例4和比较实例3

与实例1中所使用的相同的PVA和一种20% (重量) 聚甲基丙烯酸水溶液(AC-30H) (NIHON JUNYAKU CO., Ltd. 的产品，平均分子量: 50,000) 分别用作PVA和聚甲基丙烯酸(PMAA)，制备各自的10% (重量) 水溶液。将这些溶液混合，以制备含有重量比为90:10和80:20的PVA和PMAA的混合物水溶液。

利用这些混合物溶液，用与实例1中相同的方法形成各 $3\mu\text{m}$ 厚的

干薄膜。由此形成的干薄膜在200°C进行15分钟热处理，以测定其在80%和30°C的氧气渗透率。含有重量比为90：10的PVA和PMAA的薄膜的氧气渗透率为18ml (STP)/m<sup>2</sup>·日·atm (Pa)，而含有重量比为80：20的PVA和PMAA的薄膜的氧气渗透率为31ml (STP)/m<sup>2</sup>·日·atm (Pa)。这些热处理薄膜均不溶于沸水(实例4)。

如上所述，了解到用含有重量比为90：10至80：20的PVA和PMAA的混合物得到的薄膜在高湿条件下的氧气阻挡性能是优异的。

为比较起见，用与实例4中相同的方法形成一种干薄膜然后进行热处理，所不同的是，用一种10% (重量) PMAA水溶液代替实例4中PVA和PMAA的混合物。这种薄膜的氧气渗透率是5000ml (STP)/m<sup>2</sup>·日·atm (Pa)。这种热处理薄膜可溶于沸水(比较实例3)。

图 1

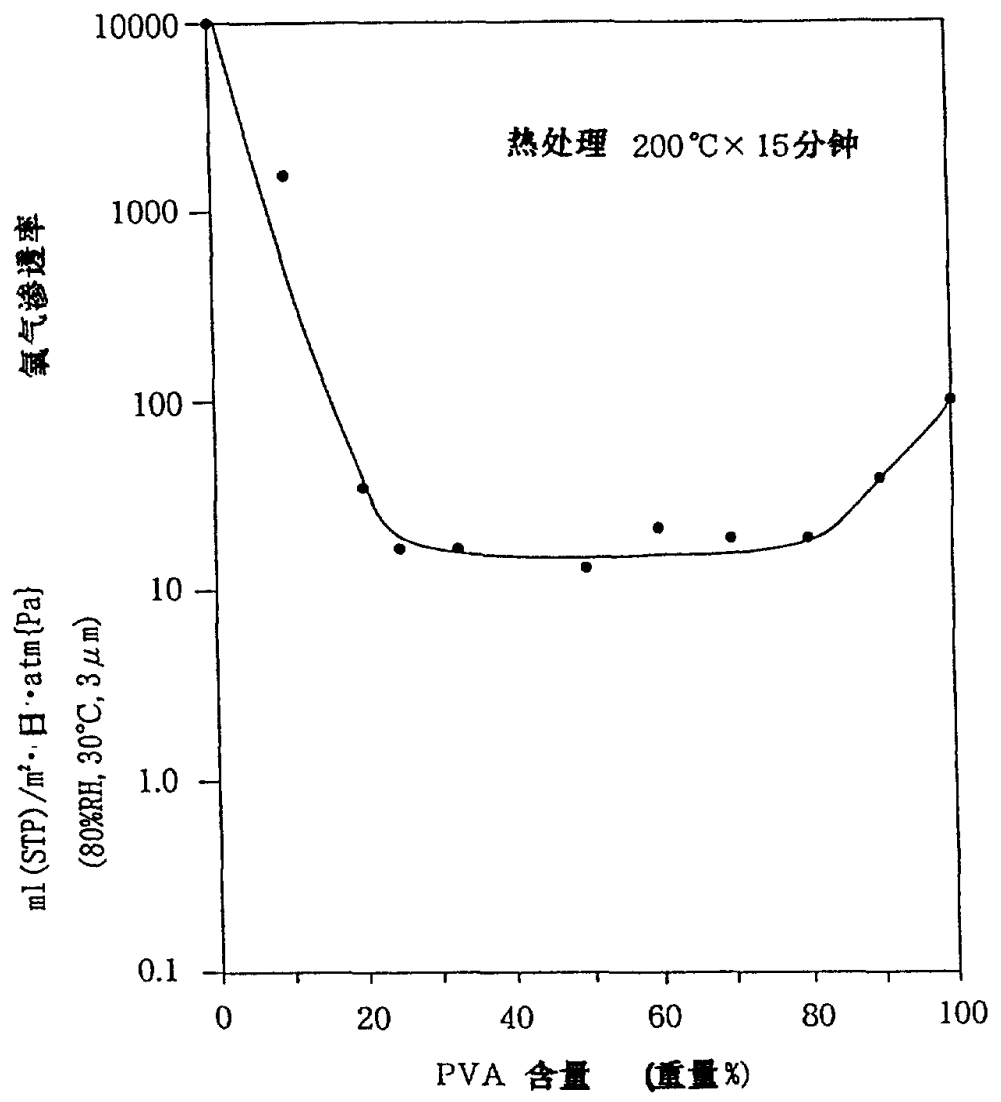


图 2

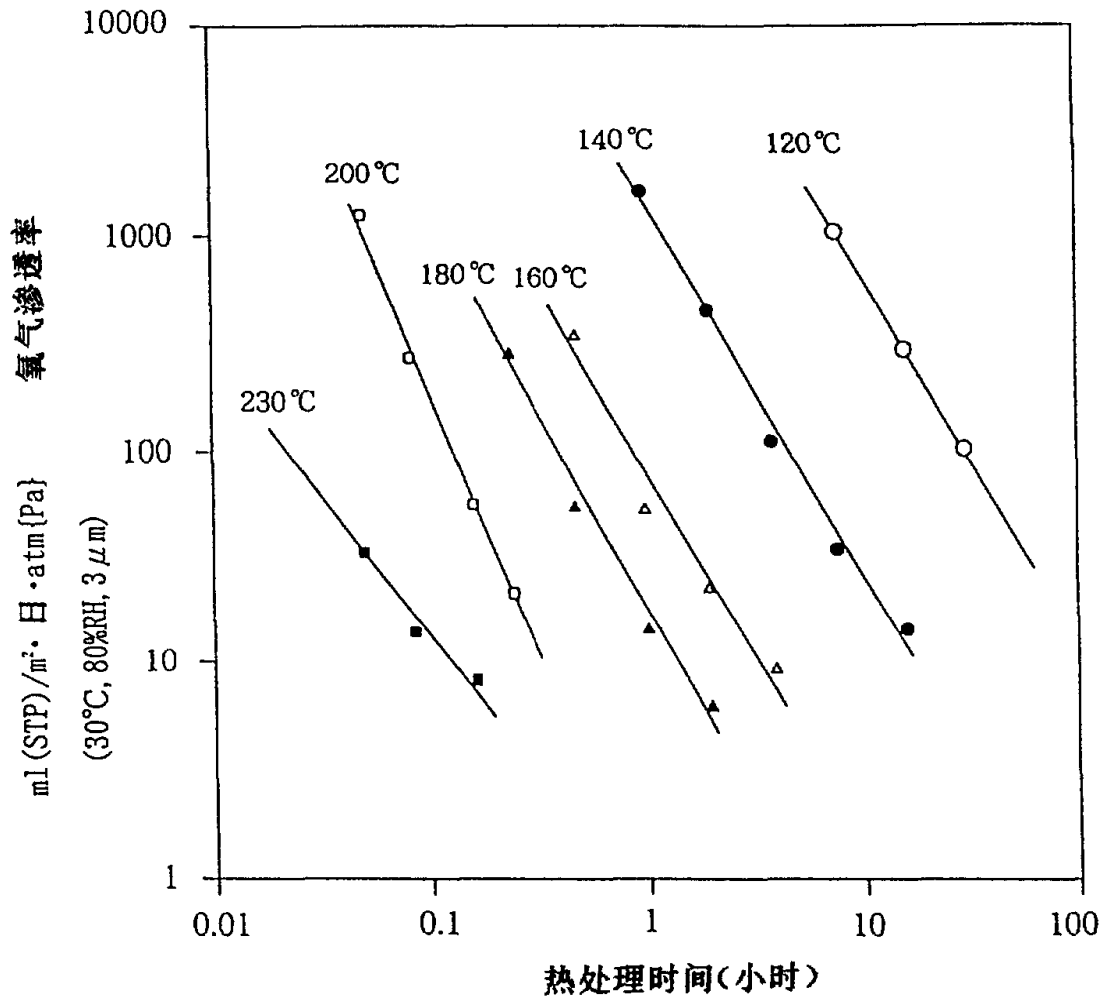


图 3

