

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6718870号  
(P6718870)

(45) 発行日 令和2年7月8日(2020.7.8)

(24) 登録日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(51) Int.Cl.	F 1
<b>B 3 2 B 27/38 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/38
<b>B 3 2 B 15/092 (2006.01)</b>	B 3 2 B 15/092
<b>B 3 2 B 15/095 (2006.01)</b>	B 3 2 B 15/095
<b>B 6 5 D 65/40 (2006.01)</b>	B 6 5 D 65/40 D

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2017-526337 (P2017-526337)	(73) 特許権者	000143880
(86) (22) 出願日	平成28年6月27日(2016.6.27)		株式会社細川洋行
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/068986		東京都千代田区二番町11番地5
(87) 国際公開番号	W02017/002753	(74) 代理人	100161207
(87) 国際公開日	平成29年1月5日(2017.1.5)		弁理士 西澤 和純
審査請求日	平成31年3月11日(2019.3.11)	(74) 代理人	100152272
(31) 優先権主張番号	特願2015-132693 (P2015-132693)		弁理士 川越 雄一郎
(32) 優先日	平成27年7月1日(2015.7.1)	(74) 代理人	100152146
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 伏見 俊介
		(72) 発明者	佐藤 翔太
			東京都千代田区二番町11番地5 株式会
			社細川洋行内
		(72) 発明者	荒井 弘之
			東京都千代田区二番町11番地5 株式会
			社細川洋行内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体、包装袋、口栓付包装袋および水素水入り口栓付包装袋

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1のガスバリア層からなる部材と第2のガスバリア層からなる部材とが、  
または、第1のガスバリア層からなる部材と第2のガスバリア層を有する積層構成の部材とが、

または、第1のガスバリア層を有する積層構成の部材と第2のガスバリア層を有する積層構成の部材とが、

接着剤層(X)で貼り合わされた積層体であって、

前記第1のガスバリア層が、ガスバリア性透明樹脂フィルムからなり、

前記第2のガスバリア層が、金属箔からなり、

前記接着剤層(X)は、ポリエポキシ樹脂を主剤とし、ポリアミン樹脂を硬化剤とする接着剤(x)からなり、

前記部材が積層構成の場合、その部材は、ポリオール成分を主剤とし、ポリイソシアネート成分を硬化剤とする接着剤(y)からなる接着剤層(Y)を有する、積層体。

【請求項2】

シーラント層をさらに有し、前記シーラント層は、前記積層体のいずれか一方の最外面を構成している請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

請求項1~2のいずれか一項に記載の積層体からなる包装袋。

【請求項4】

請求項3の包装袋に水素水が充填された水素水入り包装袋。

【請求項5】

請求項3の包装袋に口栓が取り付けられた口栓付包装袋。

【請求項6】

前記口栓がバリア性を有する請求項5に記載の口栓付包装袋。

【請求項7】

前記口栓はキャップを有し、前記キャップがバリア性を有する請求項6に記載の口栓付包装袋。

【請求項8】

請求項5～7のいずれかに記載の口栓付包装袋に水素水が充填された水素水入り口栓付包装袋。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、包装袋の製袋に好適に使用される積層体、この積層体を用いた包装袋、この包装袋に口栓が取り付けられた口栓付包装袋、この口栓付包装袋に水素水が充填された水素水入り口栓付包装袋に関する。

本願は、2015年7月1日に、日本に出願された特願2015-132693号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

20

【0002】

食品や工業用品等を包装する包装材として、ガスの透過を防ぐためのガスバリア層が設けられた積層体が広く使用されている。そのうち、特に高いガスバリア性が要求される用途においては、積層体に2層のガスバリア層を設けることがある。

たとえば特許文献1には、積層体の一方の最外面に、第1のガスバリア層として、無機化合物の薄膜が蒸着された無機化合物蒸着フィルムを設けるとともに、第2のガスバリア層として、アルミニウム箔からなる層を設けた包装材が開示されている。この包装材においては、第1のガスバリア層と第2のガスバリア層との間に、ナイロンフィルムからなる層が設けられ、各層は、接着剤を用いたドライラミネート法により接着されている。

【0003】

30

ドライラミネート法に使用される接着剤としては、水性型、有機溶剤型があり、なかでも、溶剤型である二液反応型ポリウレタン系接着剤が多用されている。二液反応型ポリウレタン系接着剤は、高分子末端に水酸基を有する主剤（ポリオール成分）とイソシアネート基を有する硬化剤（ポリイソシアネート成分）とからなり、水酸基とイソシアネート基との反応によりウレタン結合を形成して硬化する。

【0004】

ところが、二液反応型ポリウレタン系接着剤は、硬化する際の反応過程で水分が存在すると、水分と硬化剤のイソシアネート基とが反応して二酸化炭素を発生する。そのため、二液反応型ポリウレタン系接着剤を、第1のガスバリア層と第2のガスバリア層との間に使用すると、外観上の問題が生じる。

40

すなわち、第1のガスバリア層と第2のガスバリア層は、いずれもガスバリア性を有するため、接着剤から発生した二酸化炭素はこれらの層を透過して外気に抜けることが困難である。そのため、二酸化炭素は、気泡となって、第1のガスバリア層と第2のガスバリア層との間に留まる。

そして、このような気泡は、透明な第1のガスバリア層を通して外側から視認でき、外観不良となる。また、小さな気泡同士が合一して大きな気泡を形成した場合、この大きな気泡が層間剥離を引き起こす可能性もある。

【0005】

そこで特許文献2には、無機薄膜が蒸着されたプラスチックフィルムからなる第1のガスバリア層と、アルミニウム箔からなる第2のガスバリア層とを接着剤で接着するに際し

50

、第1のガスバリア層の無機薄膜が蒸着されていない側が接着剤と接触するように配置する技術が開示されている。特許文献2によれば、接着剤から発生した二酸化炭素は、プラスチックフィルムに吸収されるか、あるいは、一旦プラスチックフィルムに吸収された後、プラスチックフィルムの端面から外気に抜けるため、気泡として積層体に残存しない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】日本国特開2006-036272号公報

【特許文献2】日本国特開2015-030184号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献2のように、第1のガスバリア層の無機薄膜が蒸着されていない側が接着剤と接触するように配置すると、無機薄膜が蒸着された側が積層体の最外面を構成することになる。その場合、無機薄膜が剥離し、ガスバリア性が低下する可能性がある。無機薄膜の剥離を抑制するためには、無機薄膜上に表面保護層を設ける方法もあるが、その場合、表面保護層を設けるためのコストがかかり好ましくない。また、特許文献2には、プラスチックフィルムの材質がナイロンである場合には、効果が得られないことが示されており、プラスチックフィルムの材質が限定されるという問題もある。

さらに特許文献2の技術では、接着剤からの二酸化炭素の発生自体を抑制するものではないため、発生した二酸化炭素の全量をプラスチックフィルムで吸収したり、あるいは、プラスチックフィルムの端面から外気に逃したりできない可能性があり、その場合には、二酸化炭素が積層体に残存し、外観不良が生じる。

20

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、表面保護層等を別途設けなくても気泡の生成が確実に抑制され外観不良のない、ガスバリア性に優れた積層体と、この積層体を用いた包装袋、この包装袋に口栓が取り付けられた口栓付包装袋、この口栓付包装袋に水素水が充填された水素水入り口栓付包装袋の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

30

本発明は以下の構成を有する。

[1] 複数のガスバリア層を有する積層体であって、任意のガスバリア層と他のガスバリア層との間には、ポリエポキシ樹脂を主剤とし、ポリアミン樹脂を硬化剤とする接着剤(X)からなる接着剤層(X)が少なくとも1層設けられている積層体。

[2] 前記複数のガスバリア層として、第1のガスバリア層と第2のガスバリア層とを有し、前記第1のガスバリア層が、ガスバリア性透明樹脂フィルムからなる[1]の積層体

。

[3] 前記第2のガスバリア層が、金属箔からなる[2]の積層体。

[4] 任意の1層のガスバリア層からなる部材と他の1層のガスバリア層からなる部材とが、

40

または、任意の1層のガスバリア層からなる部材と他の1層のガスバリア層を有する積層体からなる部材とが、

または、任意の1層のガスバリア層を有する積層体からなる部材と他の1層のガスバリア層を有する積層体からなる部材とが、

前記接着剤層(X)で貼り合わされた積層体である[1]~[3]の積層体。

[5] 前記部材が積層体の場合、前記積層体は、ポリオール成分を主剤とし、ポリイソシアネート成分を硬化剤とする接着剤(y)からなる接着剤層(Y)を有する[4]の積層体。

[6] シーラント層をさらに有し、前記シーラント層は、前記積層体のいずれか一方の最外面を構成している[1]~[5]のいずれかの積層体。

50

- [ 7 ] [ 1 ] ~ [ 6 ] のいずれかの積層体からなる包装袋。  
 [ 8 ] [ 7 ] の包装袋に水素水が充填された水素水入り包装袋。  
 [ 9 ] [ 7 ] の包装袋に口栓が取り付けられた口栓付包装袋。  
 [ 10 ] 前記口栓がバリア性を有する [ 9 ] の口栓付包装袋。  
 [ 11 ] 前記口栓はキャップを有し、前記キャップがバリア性を有する [ 10 ] に記載の口栓付包装袋。  
 [ 12 ] [ 9 ] ~ [ 11 ] のいずれかの口栓付包装袋に水素水が充填された水素水入り口栓付包装袋。

【発明の効果】

【 0010 】

本発明によれば、表面保護層等を別途設けなくても、気泡の生成が確実に抑制され外観不良のない、ガスバリア性に優れた積層体と、この積層体を用いた包装袋、この包装袋に口栓が取り付けられた口栓付包装袋、この口栓付包装袋に水素水が充填された水素水入り口栓付包装袋を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0011 】

- 【図1】本発明の積層体の一例を示す断面図である。  
 【図2】本発明の積層体の他の一例を示す断面図である。  
 【図3】本発明の積層体のさらに他の一例を示す断面図である。  
 【図4】本発明の口栓付包装袋の一例を示す斜視図である。  
 【図5】ガスバリア性を有する口栓の一例を示す断面図である。  
 【図6】ガスバリア性を有するキャップの一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0012 】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔積層体〕

本発明の積層体は、複数のガスバリア層を有する積層体である。

図1は、本発明の積層体の一例を示す断面図であって、この例の積層体10Aは、第1のガスバリア層11と、第2のガスバリア層12との2層のガスバリア層を有している。また、この例の積層体10Aは、さらに、基材層13と、シーラント層14とを有しており、各層は接着剤層により接着されている。具体的には、第1のガスバリア層11、接着剤層(X)21、基材層13、接着剤層(Y)22、第2のガスバリア層12、接着剤層(Y)22、シーラント層14が順次積層して構成されている。

【 0013 】

第1のガスバリア層11は、この例では、表面にアルミナ等からなる無機蒸着膜が設けられることによりガスバリア性が付与されたガスバリア性透明樹脂フィルムから形成され、積層体10Aの一方の最外面を構成している。無機蒸着膜は、第1のガスバリア層11の内側の表面、すなわち接着剤層(X)21に接する面に設けられている。また、この例では、ガスバリア性透明樹脂フィルムの無機蒸着膜が形成された側の面に、意匠性等の点から、印刷(図示略)が施されていてもよい。

【 0014 】

透明樹脂フィルムとしては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、PET以外のポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン等からなるフィルムを使用でき、強度等の点から、PETフィルムが好ましい。PET、ポリアミドまたはポリプロピレンからなるフィルムを使用する場合、このフィルムは二軸延伸フィルムであることが好ましい。

透明樹脂フィルムは、2種以上の材料を共押出する等して形成された多層フィルムであってもよい。たとえば、第1のガスバリア層11は、2種以上の透明樹脂フィルムからなる透明な多層フィルムに無機蒸着膜が設けられたフィルムにより形成されていてもよい。

第1のガスバリア層11の厚みには特に制限はないが、たとえば5~30μmが好まし

10

20

30

40

50

く、7 ~ 16  $\mu\text{m}$ がより好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、十分な強度が得られ、上記範囲の上限値以下であれば、積層体10Aの厚みを必要以上に大きくすることがない。

#### 【0015】

透明樹脂フィルムにガスバリア性を付与するためには、上述の無機蒸着膜を設ける方法の他、化学蒸着膜、バリアコート膜等を設ける方法も採用できる。

#### 【0016】

第2のガスバリア層12は、この例では、アルミニウム箔等の金属箔からなっており、積層体10Aの最外面以外の位置に配置されている。

第2のガスバリア層12には、たとえばPET、PET以外のポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン等からなるフィルムに、無機蒸着膜、化学蒸着膜、バリアコート膜等が設けられてガスバリア性が付与されたガスバリア性透明樹脂フィルムを使用してもよいが、ガスバリア性により優れることから、金属箔を用いることが好ましい。

第2のガスバリア層12の厚みには特に制限はないが、金属箔を用いた場合には、4 ~ 30  $\mu\text{m}$ が好ましく、6 ~ 9  $\mu\text{m}$ がより好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、十分なガスバリア性が得られ、上記範囲の上限値以下であれば、積層体10Aの厚みを必要以上に大きくすることがない。

#### 【0017】

この例の積層体10Aは、二軸延伸ポリアミドフィルムからなる基材層13を有する。積層体10Aに基材層13を設けることにより、基材層13の種類に応じた種々の特性（たとえば耐屈曲性、耐突き刺し性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐寒性、耐熱性、耐薬品性等。）を積層体10Aに付与できる。この例のように基材層13に二軸延伸ポリアミドフィルムを用いた場合には、積層体10Aに耐突き刺し性、耐衝撃性等を付与できる。

#### 【0018】

基材層13を構成するフィルムとしては、二軸延伸ポリアミドフィルムの他に、用途に応じて、PET、PET以外のポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、エチレン - 酢酸ビニル共重合体ケン化物等の一軸または二軸延伸フィルム、または無延伸フィルムを用いることができる。これらフィルムは1種単独で用いてもよいし、2種以上を積層して用いてもよい。

基材層13の厚みには特に制限はなく、積層体10Aに要求される特性等に応じて適宜設定できるが、たとえば9 ~ 30  $\mu\text{m}$ が好ましく、12 ~ 16  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

#### 【0019】

この例の積層体10Aは、積層体10Aの他方の最外面を構成する層として、直鎖（線状）低密度ポリエチレンフィルム（LLDPE）からなるヒートシール性のシーラント層14を有する。このようなシーラント層14を積層体10Aに設けることにより、シーラント層14同士をヒートシールする方法で包装袋を形成できる。シーラント層14は、積層体10Aで包装袋を形成した際に、内容物と接する最内層となり、一方、上記第1のガスバリア層11は、外気と接する最外層となる。

#### 【0020】

シーラント層14は、ヒートシール性を有する材質から形成されていればよく、LLDPEに限定されない。ヒートシール性を有する材質としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン（HDPE）、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹脂、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、ポリプロピレン、エチレン - プロピレン共重合体等が挙げられ、シーラント層14には、これらの樹脂の1種以上からなるフィルムまたは樹脂を使用できる。また、シーラント層14は、これらの樹脂の1種以上からなる層が複数積層した多層であってもよい。

シーラント層14の厚みには特に制限はないが、たとえば30 ~ 150  $\mu\text{m}$ が好ましく、50 ~ 80  $\mu\text{m}$ がより好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、十分なヒートシール

10

20

30

40

50

性が得られ、上記範囲の上限値以下であれば、積層体10Aの厚みを必要以上に大きくすることがない。

#### 【0021】

この例の積層体10Aは、接着剤を用いたドライラミネート法により各層が接着されており、接着剤層として、接着剤層を形成している接着剤の種類が互いに異なる接着剤層(X)21と接着剤層(Y)22とを有している。

接着剤層(X)21は、ポリエポキシ樹脂を主剤とし、ポリアミン樹脂を硬化剤とする接着剤(x)から形成されている。接着剤(x)は、硬化して接着剤層(X)を形成する際の反応過程で二酸化炭素等のガスを発生しない。

一方、接着剤層(Y)22は、高分子末端に水酸基を有するポリオール成分を主剤とし、高分子末端に水酸基を有するポリイソシアネート成分を硬化剤とする、接着剤(二液反応型ポリウレタン系接着剤)(y)から形成されている。接着剤(y)は、硬化して接着剤層(Y)を形成する際の反応過程で二酸化炭素を発生する。

#### 【0022】

接着剤(x)としては、下記(1)を主剤とし、下記(2)を硬化剤として有するものが好ましい。このような主剤と硬化剤とを有する二液型の接着剤(x)としては、三菱ガス化学(株)の2液型エポキシ樹脂(商品名「マクシーブ」)を使用できる。「マクシーブ」は、溶剤を含んでいる。

(1)メタキシリレンジアミンから誘導されたグリシジルアミン部位を有するポリエポキシ樹脂。

(2)メタキシリレンジアミンまたはパラキシリレンジアミンと、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸の誘導体、またはメタクリル酸の誘導体と、の反応生成物からなるポリアミン樹脂。

#### 【0023】

接着剤層(X)および接着剤層(Y)のそれぞれの厚みには特に制限はないが、1m<sup>2</sup>あたりの塗布量として、接着剤層(X)は、たとえば0.5~7.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、1.0~5.0g/m<sup>2</sup>がより好ましく、接着剤層(Y)は、たとえば2.0~5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、2.5~4.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、十分な接着力が得られ、上記範囲の上限値以下であれば、積層体10Aの厚みを必要以上に大きくすることがない。

#### 【0024】

積層体10Aは、第1のガスバリア層11、第2のガスバリア層12、接着剤層(X)21、接着剤層(Y)22、基材層13、シーラント層14以外の他の層を1層以上有していてもよい。他の層の形成には、積層体に要求される特性(たとえば耐屈曲性、耐突き刺し性、耐衝撃性、耐磨耗性、耐寒性、耐熱性、耐薬品性等。)に応じて、各種樹脂フィルムを使用できる。

具体的には、PET、PET以外のポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物等の樹脂フィルムを用いることができる。これらフィルムは1種単独で用いてもよいし、2種以上を積層して組み合わせて用いてもよい。

#### 【0025】

積層体10Aの総厚みには特に制限はないが、たとえば、包装袋の製造に用いる場合には、製袋のしやすさ、製造される包装袋の強度等の点から、50~250μmが好ましく、80~130μmがより好ましい。上記範囲の下限値以上であれば、強度に優れ、上記範囲の上限値以下であれば、製袋性に優れる。

#### 【0026】

積層体10Aは、シーラント層14と、接着剤層(Y)22と、第2のガスバリア層12と、接着剤層(Y)22と、基材層13とが順次積層した積層体からなる部材(a)16と、第1のガスバリア層11からなる部材(b)とが、接着剤層(X)21で貼り合わされて製造される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 7 】

このような製造方法では、積層体である部材 ( a ) 1 6 の製造時には、硬化する際の反応過程で二酸化炭素を発生する接着剤 ( y ) を用い接着剤層 ( Y ) 2 2 を形成している。しかしながら、部材 ( a ) 1 6 は、ガスバリア層を 1 層しか有していないため、部材 ( a ) 1 6 の製造時に接着剤 ( y ) から二酸化炭素が発生しても、発生した二酸化炭素は、ガスバリア性を有しない基材層 1 3 やシーラント層 1 4 を透過して、外気に抜けることができる。そのため、得られた部材 ( a ) 1 6 には気泡は残存しない。

そして、このような部材 ( a ) 1 6 の基材層 1 3 側に、第 1 のガスバリア層 1 1 である部材 ( b ) を積層する際には、二酸化炭素等のガスを発生しない接着剤 ( x ) を用いている。

10

そのため、最終的に得られた積層体 1 0 A には、使用した接着剤に起因するガスが含まれることがなく、積層体 1 0 A は気泡のない外観に優れる。

## 【 0 0 2 8 】

また、接着剤 ( x ) が、メタキシリレンジアミンのような芳香族化合物を有する化合物を含む場合には、接着剤 ( x ) から形成された接着剤層 ( X ) 2 1 は、それ自身がガスバリア性をも有する。すなわち、積層体 1 0 A は、2 層のガスバリア層を備えているうえに、ガスバリア性を有する接着剤層 ( X ) 2 1 を有している。そのため、得られた積層体 1 0 A は、非常に高いガスバリア性を備え、たとえば水素水のように、分子の小さい物質を含む内容物を包装するための包装材に適している。

## 【 0 0 2 9 】

20

また、このような方法では、積層体である部材 ( a ) の製造時には、接着剤 ( y ) を用い、シーラント層 1 4 と第 2 のガスバリア層 1 2 と基材層 1 3 とを貼り合せている。接着剤 ( y ) から形成された接着剤層 ( Y ) 2 2 は、接着剤層 ( X ) 2 1 よりも接着強度に優れ、特に金属との接着強度により優れる。そのため、部材 ( a ) と部材 ( b ) とを貼り合わせる際には、ガスの発生のない接着剤 ( x ) を用い、一方、金属箔からなる第 2 のガスバリア層 1 2 の両面にシーラント層 1 4 と基材層 1 3 とをそれぞれ接着する場合には接着強度に優れる接着剤 ( y ) を用いることにより、層間接着強度に優れ液体用の包装袋や大型の包装袋の製造に適し、かつ、外観不良のない積層体とすることができる。

すなわち、任意の 1 層のガスバリア層からなる部材と他の 1 層のガスバリア層からなる部材とを貼り合わせる場合、または、任意の 1 層のガスバリア層からなる部材と他の 1 層のガスバリア層を有する積層体からなる部材とを貼り合わせる場合、または、任意の 1 層のガスバリア層を有する積層体からなる部材と他の 1 層のガスバリア層を有する積層体からなる部材とを貼り合わせる場合には、接着剤層 ( X ) で貼り合わせ、かつ、部材が積層体の場合には、該積層体の各層は接着剤層 ( Y ) で貼り合わせることにより、外観と強度との両方が優れる積層体を得ることができる。

30

## 【 0 0 3 0 】

図 2 は、本発明の積層体の他の一例を示す断面図である。

図 2 の積層体 1 0 B は、図 1 の積層体 1 0 A と同様に、第 1 のガスバリア層 1 1 と、第 2 のガスバリア層 1 2 との 2 層のガスバリア層を有している。ただし、図 2 の積層体 1 0 B は、図 1 の積層体 1 0 A とは、基材層 1 3 と第 2 のガスバリア層 1 2 の位置が入れ替わっている点で異なっている。

40

## 【 0 0 3 1 】

積層体 1 0 B は、シーラント層 1 4 と、接着剤層 ( Y ) 2 2 と、基材層 1 3 と、接着剤層 ( Y ) 2 2 と、第 2 のガスバリア層 1 2 とが順次積層した積層体からなる部材 ( a ) 1 6 と、第 1 のガスバリア層 1 1 からなる部材 ( b ) とが、接着剤層 ( X ) 2 1 で貼り合わされて製造される。

## 【 0 0 3 2 】

この場合にも、積層体である部材 ( a ) 1 6 の製造時には、硬化する際の反応過程で二酸化炭素を発生する接着剤 ( y ) を用いて接着剤層 ( Y ) 2 2 を形成しているが、発生した二酸化炭素は、ガスバリア性を有しない基材層 1 3 やシーラント層 1 4 を透過して、外

50

気に抜けることができる。そのため、得られた部材(a)16には気泡は残存しない。

そして、このような部材(a)16の第2のガスバリア層12側に、第1のガスバリア層11である部材(b)を積層する際には、二酸化炭素等のガスを発生しない接着剤(x)を用いる。

そのため、最終的に得られた積層体10Bには、使用した接着剤に起因するガスが含まれることがなく、積層体10Bは気泡のない外観に優れる。

【0033】

図2の積層体10Bにおいては、シーラント層14を内面として包装袋を形成して内容物を収容した際に、金属箔からなる第2のガスバリア層12と内容物との間には、基材層13が存在する。これにより、内容物が硬い物であった場合には、内容物からの耐突刺し強度に優れる。

10

【0034】

本発明の積層体は、層間を接着する接着剤層のすべてが接着剤(x)からなる接着剤層(X)であってもよいが、上述のとおり、接着剤層(X)よりも接着強度に優れる接着剤層(Y)を併用することが、外観だけでなく、より強度に優れた包装袋を形成できる点で好ましい。

【0035】

以上の例では、ガスバリア層を2層有する積層体10A, 10Bを例示したが、本発明の積層体は、任意のガスバリア層と他のガスバリア層との間に接着剤層(X)が少なくとも1層設けられている限り、必要に応じて、ガスバリア層を3層以上有していてもよい。

20

図3の積層体10Cは、第1のガスバリア層11と、第2のガスバリア層12と、第3のガスバリア層15とを有し、1つのガスバリア層と、このガスバリア層に最も近い他のガスバリア層との間、すなわち、第1のガスバリア層11と第2のガスバリア層12との間、第2のガスバリア層12と第3のガスバリア層15とを間のそれぞれに、接着剤(x)からなる接着剤層(X)21が配置されている。また、図3の積層体10Cは、図示のとおり、基材層13とシーラント層14とを有しており、基材層13と第2のガスバリア層12との間と、シーラント層14と第3のガスバリア層15との間のそれぞれに、接着剤層(Y)22が配置されている。

【0036】

積層体10Cは、シーラント層14と、接着剤層(Y)22と、第3のガスバリア層15とが順次積層した積層体からなる部材(a)16と、第2のガスバリア層12と、接着剤層(Y)22と、基材層13とが順次積層した積層体からなる部材(c)17と、第1のガスバリア層11からなる部材(b)とが、接着剤層(X)21で貼り合わされて製造される。

30

【0037】

このような方法においても、積層体である部材(a)16および部材(c)17の製造時には、硬化する際の反応過程で二酸化炭素を発生する接着剤(y)を用いているが、発生したガスは、ガスバリア性のないシーラント層14や基材層13を透過して外気に抜けることができる。そのため、得られた部材(a)16および部材(c)17には気泡は残存しない。

40

そして、得られた部材(a)16と部材(c)17と第1のガスバリア層11である部材(b)とを積層する際には、これらの各層間に、二酸化炭素等のガスを発生しない接着剤(x)を用いている。

そのため、最終的に得られた積層体10Cには、使用した接着剤に起因するガスが含まれることがなく、積層体10Cは気泡のない外観に優れる。

【0038】

このようにガスバリア層を3層以上有する積層体の製造においても、各部材同士は接着剤層(X)で貼り合わせ、かつ、部材が積層体の場合には、この積層体の各層は接着剤層(Y)で貼り合わせるにより、外観と強度との両方が優れる積層体を得ることができる。

50



## 【0039】

〔包装袋、口栓付包装袋および水素水入り口栓付包装袋〕

本発明の包装袋は、本発明の積層体から形成された袋であり、積層体を対向させて周縁を閉塞する等の方法により、袋状に形成される。たとえば、図1～3に示したように、ヒートシール性のシーラント層14を有する積層体10A、10B、10Cの場合には、シーラント層14同士を対向させて、周縁をヒートシールして熱融着することにより、包装袋を製造できる。

なお、包装袋の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、一对の平面部からなる平袋、一对の平面部と一对の側面部（ガゼット部）からなるガゼット袋、さらに底面部を設けた底ガゼット袋等が挙げられる。

10

## 【0040】

また、本発明の包装袋を形成している積層体は、複数のガスバリア層を有し、さらにガスバリア性の優れた接着剤（x）からなる接着剤層（X）をも有している。そのため、特に高いガスバリア性が要求される内容物の収容に適している。

このような内容物としては、分子が小さい水素を含む水素水等が挙げられる。

## 【0041】

図4は、本発明の口栓付包装袋30の一例を示す斜視図である。この例の口栓付包装袋30は、本発明の積層体から形成された包装袋40に口栓50を取り付ける。

このように口栓50を取り付けることにより、包装袋40の内容物を直接口にできる口栓付包装袋30となる。口栓はスパウトと図示略のキャップからなる。

20

口栓50の材質、形状等には特に制限はなく、樹脂成形品等からなる公知のものを使用できるが、ガスバリア性を有する口栓が好ましい。本発明の包装袋は、高いガスバリア性を有する積層体から形成されるため、これに取り付ける口栓もバリア性を有するものとするにより、ガスバリア性に優れた口栓付包装袋が得られる。

ガスバリア性を有する口栓としては、口栓のスパウトのうち包装袋から外部に突出する筒状の口部に、ガスバリア性を有するフィルムを配置することにより、ガスバリア性が付与された口栓が挙げられる。

## 【0042】

図5のスパウト50Aは、ガスバリア性が付与された口栓のスパウトの一例を示す断面図である。この例のスパウト50Aは、包装袋から外部に突出する部分である筒状の口部55と、口部55の一端に連設され、包装袋の内側に密着して取り付けられる密着部56とを有する。また、この例の口栓50Aは、包装袋の内部に挿入されて包装袋の内部空間が閉塞することを防ぐための棒状の閉塞防止部材58をさらに有している。

30

口部55の外周の上部には、口部55を閉塞するためのキャップ（図示略）を螺着するためのネジ山59が形成されている。また、この例では、口部55の外周の下部には、スパウト50Aを包装袋に取り付ける際に把持される把持部として作用するフランジ54が設けられている。

スパウト50Aは樹脂で一体成形されていることが好ましく、樹脂の種類に特に制限はないが、密着部56は、包装袋を構成している積層体のシーラント層に熱融着により取り付けられることが好適であるため、積層体のシーラント層と同じ材質で形成されることが好ましい。

40

## 【0043】

口部55の内側には、バリア性を有するバリア筒（図5中斜線部）57が、インサート成形により口部55に一体成形されている。バリア筒57の外径は、口部55の内径とほぼ等しい。また、バリア筒57は、包装袋から外部に突出している口部55のほぼ全長にわたって設けられている。

## 【0044】

バリア筒57としては、射出成形等により成形された筒本体と、この筒本体の外周に巻かれたガスバリア性を有するフィルムとから構成されるものが挙げられる。

スパウト50Aをインサート成形で製造する際に、このようなバリア筒57をあらかじめ

50

め金型内にセットしておくことにより、バリア筒57を口部55に一体化することができ、口部55にガスバリア性を有するフィルムが設けられ、ガスバリア性が付与された口栓が得られる。

#### 【0045】

ガスバリア性を有するフィルムとしては、アルミニウム箔等の金属箔、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)フィルム、無機蒸着フィルム等が挙げられ、ガスバリア性に優れることから、金属箔が好ましい。

以上ここまでガスバリア性を有するフィルムを用いたバリア筒57を説明してきたが、バリア筒自体をEVOH樹脂等のバリア性を有する樹脂を用いて射出成形等により成形し、ガスバリア性を有するフィルムを設けないものを用いてもよい。

10

#### 【0046】

また、さらにガスバリア性を向上させるために、口栓のスパウトの口部を閉塞するためのキャップとしてバリア性が付与されたキャップ61を用いてもよい。

バリア性が付与されたキャップは、キャップ本体内部の、スパウトの口部を閉塞する位置にガスバリア性を有するフィルム62が内蔵されている(図6参照)。

例えば、ガスバリア性を有するフィルムとは、アルミニウム箔等の金属箔、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)フィルム、無機蒸着フィルム等を有するフィルムが挙げられる。

ガスバリア性を有するフィルムのうち、スパウトの口部と直接接する面は、口部を構成する樹脂と熱溶着可能な樹脂からなる層により形成されていることが好ましい。さらに、スパウトの口部と容易に剥離することが可能な樹脂からなる層から形成されていることが好ましい。スパウトの口部と熱溶着可能であり、かつ容易に剥離可能であることから、イージーピールフィルムを用いるのが好ましい。

20

ガスバリア性を有するフィルムのうち、キャップ本体の内部と接する面は、キャップ本体と熱溶着可能な樹脂からなる層から形成されていることが好ましい。

スパウトの口部と、キャップに内蔵されたガスバリア性を有するフィルムとを超音波、高周波誘電、電磁誘導などにより溶着するのが好ましく、ガスバリア性を有するフィルムの材質により溶着方法は決定される。例えば、ガスバリア性を有するフィルムに金属箔を有する場合、電磁誘導による溶着が好ましい。

ガスバリア性を有するフィルムは、例えばスパウト及びキャップがポリエチレン系樹脂からなる場合、キャップ側からスパウト側に「直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)フィルム/接着剤/二軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム/接着剤/アルミニウム箔/接着剤/イージーピールフィルム」のような各フィルムをドライラミネート法により積層した構造にしてもよい。

30

#### 【0047】

ガスバリア性が付与されたスパウト50A及び/またはキャップ61を備えた本発明の口栓付包装袋は、包装袋および口栓のいずれもが優れたガスバリア性を有する。そのため、酸素等により変質しやすい飲料、ゼリー状食品等が充填される用途にも適しているが、特に、分子が小さくフィルム等を透過しやすい水素が溶解している水素水が充填される用途等に好適である。

40

このように水素水が充填された本発明の水素水入り口栓付包装袋においては、包装袋を形成している積層体の外観不良がない。また、口栓として、ガスバリア性が付与された口栓を用いることにより、充填された水素水中の水素残存率も高く維持できる。

#### 【実施例】

#### 【0048】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### (実施例1)

図1の構成の積層体を以下のようにして製造した。

まず、シーラント層14を形成するためのLLDPEフィルムと、第2のガスバリア層12を形成するためのアルミニウム箔と、基材層13を形成するための二軸延伸ポリアミ

50

ドフィルムとを二液反応型ポリウレタン系接着剤である接着剤 (y) を用いたドライラミネート法により積層、接着し、フィルム構成が「シーラント層 / 接着剤層 (Y) (塗布量 : 3.5 g / m<sup>2</sup>) / 第2のガスバリア層 / 接着剤層 (Y) (塗布量 : 3.5 g / m<sup>2</sup>) / 基材層」である積層体からなる部材 (a) 16 を製造した。

ついで、得られた部材 (a) 16 の基材層 13 と、第1のガスバリア層 11 を形成するためのガスバリア性透明樹脂フィルムからなる部材 (b) とを、ポリエポキシ樹脂を主剤とし、ポリアミン樹脂を硬化剤とする接着剤 (x) を用いたドライラミネート法により接着し、実施例1の積層体を製造した。接着剤層 (X) の塗布量は、2.0 g / m<sup>2</sup> とした。

積層体の形成に用いた材料の詳細を表1に示す。

10

#### 【0049】

そして、得られた積層体を用いて、以下のようにして、側部にガゼット部を有する包装袋 (ガゼット袋) を製造し、この包装袋にバリア性を有する口栓を取り付け、口栓付包装袋を製造した。

まず、得られた積層体を切り分け、一对の平面部用フィルムと一对の側面部用フィルムを得た。ついで、一对の平面部用フィルムと一对の側面部用フィルムをシーラント層 14 同士が対向するように合わせて、側部シールを 150 ~ 200、底シールを 200 ~ 250 の条件でヒートシールを行い、ガゼット袋である包装袋を製造した。ついで、ヒートシールされていない包装袋の上端部に、バリア性を有する口栓を挿入し、150 ~ 250 の条件でヒートシールを行い、包装袋の上端部を閉塞するとともに口栓を取り付け、口栓付包装袋を得た。

20

得られた口栓包装袋に水素水を収容し、口栓をキャップで閉塞し、水素水入り口栓包装袋を得た。

なお、バリア性を有する口栓のスパウトとしては、包装袋に取り付けると包装袋から外部に突出する筒状の口部と、口部の一端に連設され、包装袋に密着して取り付けられる密着部とを有するポリエチレン製のものを使用した。この口栓においては、スパウトの口部の内側に、ポリエチレン製の筒本体の外周にガスバリア性を有するフィルムとしてアルミニウム箔が巻かれたバリア筒が一体化されている。このようにバリア筒が一体化されることにより、口栓にガスバリア性が付与されている。

#### 【0050】

30

得られた積層体について、外観評価を行った。

また、水素水入り口栓付包装袋について、充填された水素水の水素残存率を測定した。

評価および測定の方法を以下に示す。

また、結果を表2に示す。

#### 【0051】

< 外観の評価 >

得られた積層体の表面を目視により確認した。

< 水素残存率の評価 >

口栓付包装袋に水素水を充填し、充填してから16週間経過後の水素水の溶存水素濃度 (H2) を測定した。充填直後の水素水の溶存水素濃度 (H1) を100%としたときの溶存水素濃度 (H2) の数値 (%) を求め、その数値 (%) を以下のA、B、Cの3段階で評価した。

40

溶存水素濃度 (H1) および (H2) は、有限会社共栄電子研究所製の溶存水素計「KM2100DH」を用いて測定した。水素水入り口栓付包装袋の保存温度および測定温度は23 とした。また、測定のサンプル数は3とし (n = 3)、3つの平均値を採用した。

A ; 85%以上

B ; 60%以上 ~ 85%未満

C : 60%未満

#### 【0052】

50

## (実施例 2)

口栓のスパウトとして、アルミニウム箔が巻かれたバリア筒が一体化されておらずバリア性を有しないものを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、水素水入り口栓付包装袋を製造し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0053】

## (実施例 3)

表 1 に示す材料を用いて、図 2 の構成の積層体を以下のようにして製造した。

まず、シーラント層 1 4 を形成するための LLDPE フィルムと、基材層 1 3 を形成するための二軸延伸ポリアミドフィルムと、第 2 のガスバリア層 1 2 を形成するためのアルミニウム箔とを、二液反応型ポリウレタン系接着剤である接着剤 (y) を用いたドライラミネート法により接着し、フィルム構成が「シーラント層 / 接着剤層 (Y) (塗布量: 3.5 g/m<sup>2</sup>) / 基材層 / 接着剤層 (Y) (塗布量: 3.5 g/m<sup>2</sup>) / 第 2 のガスバリア層」である部材 (a) 1 6 を製造した。

ついで、得られた部材 (a) 1 6 の第 2 のガスバリア層 1 2 と、第 1 のガスバリア層 1 1 を形成するためのガスバリア性透明樹脂フィルムからなる部材 (b) とを、ポリエポキシ樹脂を主剤とし、ポリアミン樹脂を硬化剤とする接着剤 (x) を用いたドライラミネート法により接着し、実施例 3 の積層体を製造した。接着剤層 (X) の塗布量は、2.0 g/m<sup>2</sup> とした。

得られた積層体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして水素水入り口栓付包装袋を製造し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0054】

## (実施例 4)

第 2 のガスバリア層 1 2 をアルミニウム箔に代えて第 1 のガスバリア層 1 1 と同様のガスバリア性透明樹脂フィルムとした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 の積層体を製造した。

得られた積層体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして水素水入り口栓付包装袋を製造し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0055】

## (実施例 5)

ポリエチレン製の口栓のスパウトに EVOH 樹脂で成形したバリア筒が一体化されたスパウトを用いた以外は、実施例 1 と同様にして、水素水入り口栓付包装袋を製造し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

## 【0056】

## (実施例 6)

口栓としてスパウトの口部を閉塞したキャップの内部にガスバリア性を有するフィルムを設けた以外は、実施例 1 と同様にして実施例 6 の積層体を製造した。

ガスバリア性を有するフィルムは、「直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) フィルム 30 μm / 接着剤 / 二軸延伸ポリエチレンテレフタレート (PET) 12 μm / 接着剤 / アルミニウム箔 7 μm / 接着剤 / イージーピールフィルム 30 μm」の構成とした。

LLDPE フィルムは、タマポリ社製「UB-1」で、厚みは 30 μm である。

二軸延伸 PET フィルムは、東洋紡社製「E5200」で、厚みは 12 μm である。

アルミニウム箔は、三菱アルミニウム社製で、厚みは 7 μm である。

イージーピールフィルムは、東レフィルム加工社製「9501C」で、厚みは 30 μm である。

接着剤：ドライラミネート用接着剤 (y)

ガスバリア性を有するフィルムの大きさは、直径 11 mm の円形 (キャップ内部と同じ大きさ) である。

スパウトをキャップで閉塞後、スパウトの口部と、キャップのガスバリア性を有するフィルムとを、電磁誘導ウエルダー (精電舎電子工業株式会社製 UHT-1500) を用いて、出力 1500 W、発振周波数 150 kHz、シール時間 0.5 秒にて溶着した。

実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

( 比較例 1 )

実施例 1 と同様にして、フィルム構成が「シーラント層 / 接着剤層 ( Y ) / 第 2 のガスバリア層 / 接着剤層 ( Y ) / 基材層」である部材を製造した後、得られたこの部材の基材層と、第 1 のガスバリア層を形成するためのガスバリア性透明樹脂フィルムとを、接着剤 ( y ) を用いたドライラミネート法により接着し、比較例 1 の積層体を製造した。

得られた積層体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして水素水入り口栓付包装袋を製造し、実施例 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

10

用いた材料	詳 細	
ガスバリア性 透明樹脂 フィルム	透明ハイバリア 二軸延伸PETフィルム (厚さ12 $\mu$ m)	三井化学東セロ製 「マックスバリアR」
二軸延伸 ポリアミド フィルム	二軸延伸ポリアミドフィルム (厚さ15 $\mu$ m)	ユニチカ製 「ONUB」
アルミニウム箔	アルミニウム箔 (厚さ7 $\mu$ m)	三菱アルミニウム製
LLDPE フィルム	直鎖低密度 ポリエチレンフィルム (厚さ70 $\mu$ m)	出光ユニテック製 「MS-678C」
接着剤 ( x )	ポリエポキシ樹脂を主剤とし、 ポリアミン樹脂を硬化剤とする 接着剤。 溶剤としてメタノールと 酢酸エチルとを含む。	三菱ガス化学製 「マクシーブ」 主剤：M-100 硬化剤：C-93T
接着剤 ( y )	二液反応型ポリウレタン系接着剤。 溶剤として酢酸エチルを含む。	DICグラフィックス製 主剤：LX-500 硬化剤：K0-55

20

30

【 0 0 5 9 】

【表 2】

	外観	水素残存率
実施例1	良好	A
実施例2	良好	C
実施例3	良好	A
実施例4	良好	B
実施例5	良好	B
実施例6	良好	A
比較例1	気泡による外観不良あり	B

10

## 【産業上の利用可能性】

## 【0060】

本発明によれば、表面保護層等を別途設けなくても気泡の生成が確実に抑制され外観不良のない、ガスバリア性に優れた積層体と、この積層体を用いた包装袋、この包装袋に口栓が取り付けられた口栓付包装袋、この口栓付包装袋に水素水が充填された水素水入り口栓付包装袋を提供することができる。

20

## 【符号の説明】

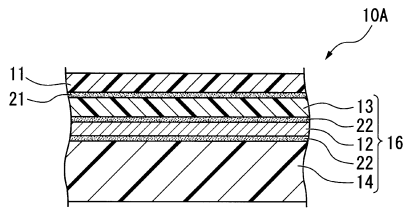
## 【0061】

- 10A、10B、10C：積層体
- 11：第1のガスバリア層
- 12：第2のガスバリア層
- 13：基材層
- 14：シーラント層
- 21：接着剤層(X)
- 22：接着剤層(Y)
- 30：口栓付包装袋
- 40：包装袋
- 50：口栓
- 50A：口栓のスパウト

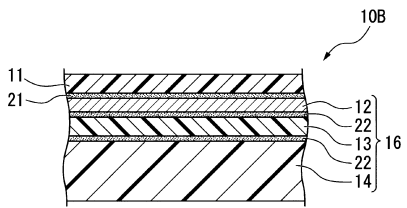
30

40

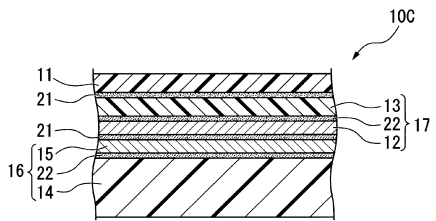
【図1】



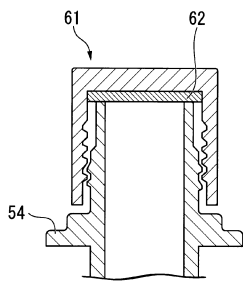
【図2】



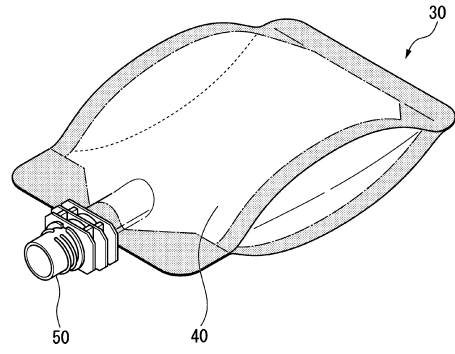
【図3】



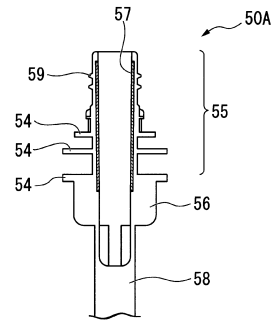
【図6】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 香川 智哉  
東京都千代田区二番町11番地5 株式会社細川洋行内

審査官 福井 弘子

(56)参考文献 特開2015-068484(JP,A)  
国際公開第2008/059925(WO,A1)  
特開2009-280251(JP,A)  
特開2001-287752(JP,A)  
国際公開第2009/075145(WO,A1)  
国際公開第2011/132637(WO,A1)  
特開2011-098474(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00  
B65D 65/40  
B65D 30/02  
B65D 75/58  
C09J 11/06  
C09J 163/00  
C09J 175/04