

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-255775
(P2004-255775A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int. Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
 B 3 2 B 9/00 A 4 F 1 0 0
 B 3 2 B 27/34 B 3 2 B 27/34

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-50632 (P2003-50632) (22) 出願日 平成15年2月27日 (2003.2.27)</p>	<p>(71) 出願人 000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号 (72) 発明者 高原 健 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Fターム(参考) 4F100 AA00B AK01C AK01E AK46A AK63D AR00D BA05 BA07 BA10A BA10D BA15 EH17E EH66B EJ38A EJ55A GB15 GB23 GB41 GB66 JA13D JA13E JD02 JK04 JK06 JK14 JL11E JL12D JM02B JN01C YY00E</p>
--	--

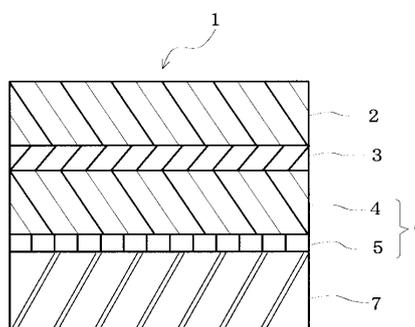
(54) 【発明の名称】耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体

(57) 【要約】

【課題】本発明は、廃棄物に係わる環境問題がなく、積層時アンカーコート処理を必要とせずに接着性や生産効率に優れ、さらに流過程における運送等での屈曲ピンホールの発生を防止する、耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体を提供する。

【解決手段】少なくとも片方の面にコロナ処理を施された二軸延伸ポリアミド系フィルムの該コロナ処理面に、少なくとも、無機酸化物からなる蒸着薄膜層を形成した透明ガスバリア性蒸着フィルムと、シーラントフィルムとを積層してなるガスバリア性積層体において、前記二軸延伸ポリアミド系フィルムと透明ガスバリア性蒸着フィルムとを、該両基材に対して接着性を有する、密度が 0.920 g/cm^3 以下の接着性樹脂を溶融押し出し、該接着性樹脂を介して積層してなることを特徴とする耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも片方の面にコロナ処理を施された二軸延伸ポリアミド系フィルムの該コロナ処理面に、少なくとも、無機酸化物からなる蒸着薄膜層を形成した透明ガスバリア性蒸着フィルムと、シーラントフィルムとを積層してなるガスバリア性積層体において、前記二軸延伸ポリアミド系フィルムと透明ガスバリア性蒸着フィルムとを、該両基材に対して接着性を有する、密度が 0.920 g/cm^3 以下の接着性樹脂を溶融押出し、該接着性樹脂を介して積層してなることを特徴とする耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体。

【請求項 2】

前記接着性樹脂層の厚さが、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体。

【請求項 3】

前記二軸延伸ポリアミド系フィルムと透明ガスバリア性蒸着フィルムとの間の接着強度が、 1.5 N/15 mm 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体。

【請求項 4】

前記シーラントフィルムが、 0.920 g/cm^3 以下の密度を有する低密度ポリエチレンもしくは直鎖状低密度ポリエチレンからなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体。

【請求項 5】

前記シーラントフィルムが、ニールム法により形成されて積層されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、柔軟性に優れた二軸延伸ポリアミド系フィルムを基材とした透明ガスバリア性蒸着フィルムを用いたガスバリア性包装用積層体に関するものであり、さらに詳細には、食品、医薬品、医療機器、電子部品などの包装に用いられ、流通過程における屈曲によるピンホールの発生を防止する耐屈曲ピンホール性に優れる、耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体に関する。

【0002】**【従来技術】**

従来、バリア性が付与された柔軟な二軸延伸ポリアミド（ナイロン）フィルムをバリア基材とした透明なバリア性包装材が、例えば流通過程での輸送中等における耐屈曲ピンホール性に優れていることから食品や医薬品等を収容するバリア性包装袋として広く使用されている。

【0003】

上記バリア性包装材として、例えばポリ塩化ビニリデン樹脂が塗布された二軸延伸ナイロンフィルムと直鎖状低密度ポリエチレン樹脂でなるシーラントフィルムとの間に溶融ポリエチレン樹脂を押し出してサンドイッチラミネートしたものがあった。

【0004】

しかし、上記構成の包装材では、バリア層に用いられているポリ塩化ビニリデンは、使用後の焼却処理で塩素ガスやダイオキシン等有害ガスの発生等、廃棄物に係わる環境問題から忌避されるようになった。このポリ塩化ビニリデンに変わるものとしてアルミニウム箔が延伸ナイロンフィルムにラミネートされたものもあったが、透明でないこともあるが、廃棄物の焼却処理でアルミニウムのインゴットが焼却炉を傷めたり、その焼却灰が埋立処分場で有害ガスの発生等、ポリ塩化ビニリデンと同様廃棄物に係わる環境問題があり、これも忌避されるようになってきた。

【0005】

10

20

30

40

50

そこで近年では、これらガスバリア層に代わって金属酸化物、例えば酸化珪素や酸化アルミニウム等を延伸ナイロンフィルムに蒸着したものが透明なガスバリアフィルムとして多用されるようになってきた。それを用いた包装材の一例として、酸化珪素が蒸着された延伸ナイロンフィルムと直鎖状低密度ポリエチレン樹脂でなるシーラントフィルムとの間に溶解ポリエチレン樹脂を押し出してサンドイッチラミネートした積層フィルムがあった。

【0006】

しかし、上記構成の包装材では、輸送中等での屈曲によるピンホールが発生し易く、その結果としてバリア性に欠け、例えば内容物が生パン粉を包装した場合黴が生える等の問題がまま発生するものであった。

【0007】

この問題を解決するため、上記構成の包装材の酸化珪素等の金属酸化物が蒸着された延伸ナイロンフィルム面に、最外層として別に延伸ナイロンフィルムをドライラミネーション用接着剤を介してラミネートした包装材とし、その包装材を用いた袋の屈曲による耐ピンホール性を試験したが、ピンホールの発生が生じ、期待したほど解消されるものではなかった。

【0008】

また、耐屈曲ピンホール性を必要とする包装袋として、例えば液体スープ等を収納する包装袋があり、その包装材として、例えば柔軟な2枚の延伸ナイロンフィルムをドライラミネーション用接着剤でラミネートし、さらに直鎖状低密度ポリエチレン樹脂でなるシーラントフィルムとの間に溶解ポリエチレン樹脂を押し出してサンドイッチラミネートしたものがあったが、同様に耐屈曲ピンホール性に劣り、液体漏れが発生するという問題があった。

【0009】

上記のような問題点を改善する包装材料として、二軸延伸ポリアミドフィルムと無機酸化物が蒸着されたもしくは蒸着されていない二軸延伸ポリアミドフィルムとの間に溶解したポリエチレン樹脂を押し出してサンドイッチラミネートし、さらにこの無機酸化物が蒸着されたもしくは蒸着されていない二軸延伸ポリアミドフィルムの面に最内層としてシーラントフィルムがラミネートされてなる耐ピンホール性を改善した積層体が提案されている。(特許文献1参照)

【0010】

しかしながら、二軸延伸ポリアミドフィルムどうし、あるいは二軸延伸ポリアミドフィルムと無機酸化物が蒸着された二軸延伸ポリアミドフィルムとを溶解したポリエチレン樹脂を押し出してサンドイッチラミネートする場合、基材間の接着強度が不十分で、接着強度を改善するために、両基材の接着面にアンカコート(AC)処理を施すための特別の押しラミネーター装置を必要とする。また、一般的な押しラミネーターで積層しようとする、予め、いずれかの基材の接着面にAC処理を施しておく必要があるなど、生産面の工程数の増加による生産効率の低下の問題や、AC剤を構成する材料を使用するためコストアップを招くという問題がある。

【0011】

【特許文献1】

特開2001 246711号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、係る従来技術の問題点を解決するものであり、柔軟性に優れた二軸延伸ポリアミド系フィルムに、さらに二軸延伸ポリアミド系フィルムを基材とした透明ガスバリア性蒸着フィルムを積層することで、廃棄物に係わる環境問題がなく、積層時アンカコート処理を必要とせず接着性や生産効率に優れ、さらに流過程における運送等での屈曲ピンホールの発生を防止する、耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、すなわち請求項 1 に係る発明は、少なくとも片方の面にコロナ処理を施された二軸延伸ポリアミド系フィルムの該コロナ処理面に、少なくとも、無機酸化物からなる蒸着薄膜層を形成した透明ガスバリア性蒸着フィルムと、シーラントフィルムとを積層してなるガスバリア性積層体において、前記二軸延伸ポリアミド系フィルムと透明ガスバリア性蒸着フィルムとを、該両基材に対して接着性を有する、密度が 0.920 g/cm^3 以下の接着性樹脂を溶融押出し、該接着性樹脂を介して積層してなることを特徴とする耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体である。

【0014】

また、請求項 2 に係る発明は、請求項 1 記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体において、前記接着性樹脂層の厚さが、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

【0015】

また、請求項 3 に係る発明は、請求項 1 または 2 記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体において、前記二軸延伸ポリアミド系フィルムと透明ガスバリア性蒸着フィルムとの間の接着強度が、 1.5 N/15mm 以上であることを特徴とする。

【0016】

また、請求項 4 に係る発明は、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体において、前記シーラントフィルムが、 0.920 g/cm^3 以下の密度を有する低密度ポリエチレンもしくは直鎖状低密度ポリエチレンからなることを特徴とする。

【0017】

また、請求項 5 に係る発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体において、前記シーラントフィルムが、ニールム法により形成されて積層されてなることを特徴とする。

【0018】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

図 1 は、本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体の構成の一例を示す断面図である。また、図 2 は、本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体の構成の他の例を示す断面図である。本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体 1 は、図 1 の断面図に示すように、例えば、二軸延伸ポリアミド系フィルム 2 を最外層とし、無機酸化物からなる蒸着薄膜層 5 を形成した二軸延伸ポリアミド系フィルム 4 を基材とする透明ガスバリア性蒸着フィルム 6 との間に、該両基材に対して接着性を有する、密度が 0.920 g/cm^3 以下の接着性樹脂を溶融押出し、この接着樹脂層 3 を介して積層してなる積層体の最内層に、さらにシーラント層 7 を積層した構成のものである。

【0019】

上記透明ガスバリア性蒸着フィルム 6 の蒸着薄膜層 5 は、上記のように、この積層体 1 の内側でも、また図 2 の断面図に示す積層体 8 の例のように、外側でもよく、性能には影響しないので特に限定するものではない。

【0020】

本発明で用いられるポリアミド系フィルム 2, 4 として、好ましいホモポリアミドの具体例としては、ポリカプロアミド(ナイロン 6)、ポリ- - アミノヘプタン酸(ナイロン 7)、ポリ- 9 - アミノノナン酸(ナイロン 9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン 11)、ポリラウリンラクタム(ナイロン 12)、ポリエチレンジアミンアジパミド(ナイロン 2, 6)、ポリテトラメチレンジアジパミド(ナイロン 4, 6)、ポリヘキサメチレンジアジパミド(ナイロン 6, 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン 6, 10)、

10

20

30

40

50

ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン6, 12)、ポリオクタメチレンアジパミド(ナイロン8, 6)、ポリデカメチレンアジパミド(ナイロン10, 6)、ポリデカメチレンセバカミド(ナイロン10, 10)、ポリドデカメチレンドデカミド(ナイロン12, 12)、メタキシレンジアミン-6ナイロン(MXD6)等を挙げることができる。

【0021】

また、コポリアミドの例としては、カプロラクタム/ラウリンラクタム共重合体、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、ラウリンラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体、エチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体等を挙げることができる。

10

【0022】

これらポリアミド系フィルムには、柔軟性を付与するため芳香族スルホンアミド類、p-ヒドロキシ安息香酸、エステル類等の可塑剤を配合したり、低弾性率のエラストマー成分やラクタム類等を配合することも可能である。該エラストマー成分としては、アイオノマー樹脂、変性ポリオレフィン系樹脂、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルブロックアミド、ポリエステルブロックアミド、ポリエーテルエステルアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、変性スチレン系熱可塑性エラストマー、変性アクリルゴム、変性エチレンプロピレンゴム等が挙げられる。

20

【0023】

上記のポリアミド系フィルムには、必要に応じて他の添加剤、たとえば可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フィラー、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、耐ブロッキング剤、他の樹脂などを適量ブレンドすることも可能である。

【0024】

また、このポリアミド系フィルムの積層面となる表面をコロナ処理などを施し、積層する基材との密着性を高めるのに有効である。

【0025】

本発明で用いられる透明ガスバリア性蒸着フィルム6は、上記に列挙したポリアミド系フィルムを用いた二軸延伸ポリアミド系フィルム基材4に無機酸化物からなる蒸着薄膜層5

30

【0026】

また、二軸延伸ポリアミド系フィルム基材4の片面側には、ガスバリア層を構成する無機酸化物からなる蒸着薄膜層5が形成されるが、蒸着の前あるいは蒸着中に、フィルム基材4の表面を蒸着薄膜との密着性を良くするために、前処理としてコロナ処理、低温プラズマ処理、イオンボンバード処理を施しておいても良く、さらに薬品処理、溶剤処理などを施しても良い。

【0027】

上記フィルム基材4上に、無機酸化物からなる蒸着薄膜層5を設ける際の密着性を高めるために、必要に応じて透明アンカーコート層を設けることができる。これにより、内容物充填後の経時によるラミネート強度の劣化を防止することができる。

40

【0028】

上記目的を達成するために用いることができる透明アンカーコート樹脂としては、3官能オルガノシランあるいはその加水分解物と、アクリルポリオール及びイソシアネート化合物等との複合物である。

【0029】

さらに、透明アンカーコート層を構成する複合物について詳細に説明する。前記3官能オルガノシランは、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、グリシドオキシプロピルトリメトキシシランなど一般式 $R'Si(OR)_3$ (R' はアルキル基、ビニル基、グリシドオキシプロピル基等、 R はアルキル基等)で表せるもの、あるいはその加

50

水分解物である。なかでも R' 中にエポキシ基が含まれているグリシドオキシトリメトキシシランやエポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等が特に好ましい。加水分解物を得る方法は、3官能オルガノシランに直接酸やアルカリ等を添加して加水分解を行う方法など既知の方法で得ることができる。

【0030】

また、アクリルポリオールとは、アクリル酸誘導体モノマーを重合させて得られる高分子化合物もしくは、アクリル酸誘導体モノマーおよびその他のモノマーとを共重合させて得られる高分子化合物のうち、末端にヒドロキシル基をもつもので、後に加えるイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応させるものである。中でもエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートやヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸誘導体モノマーを単独で重合させたものや、スチレン等のその他のモノマーを加え共重合させたアクリルポリオールが好ましく用いられる。またイソシアネート化合物との反応性を考慮するとヒドロキシル価が5~200(KOHmg/g)の間であることが好ましい。

10

【0031】

アクリルポリオールと3官能オルガノシランの配合比は、重量比で1/1から100/1の範囲であることが好ましく、より好ましくは2/1から50/1の範囲にあることである。溶解および希釈溶媒としては、溶解および希釈可能であれば特に限定されるものではなく、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が単独および任意に配合されたものを用いることができる。しかし、3官能オルガノシラン等を加水分解するために塩酸等の水溶液を用いることがあるため、共溶媒としてイソプロピルアルコール等と極性溶媒である酢酸エチルを任意に混合した溶媒を用いることがより好ましい。

20

【0032】

また、3官能オルガノシランとアクリルポリオールの配合時に反応を促進させるために反応触媒を添加しても一向に構わない。添加される触媒としては、反応性および重合安定性の点から塩化錫(SnCl_2 、 SnCl_4)、オキシ塩化錫($\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$)、錫アルコキシド等の錫化合物であることが好ましい。これらの触媒は、配合時に直接添加してもよく、またメタノール等の溶媒に溶かして添加しても良い。添加量は、少なすぎても多すぎても触媒効果が得られないため、3官能オルガノシランに対してモル比で1/10~1/10000の範囲が好ましく、更に望ましくは1/100~1/2000の範囲であることがより好ましい。

30

【0033】

さらに、混入するイソシアネート化合物とは、アクリルポリオールと反応してできるウレタン結合により基材1や無機酸化物からなる蒸着薄膜層2との密着性を高めるために添加されるもので主に架橋剤もしくは硬化剤として作用する。これを達成するためにイソシアネート化合物としては、芳香族系のトリレンジイソシアネート(TDI)やジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、脂肪族系のキシレンジイソシアネート(XDI)やヘキサレンジイソシアネート(HMDI)などのモノマー類と、これらの重合体、誘導体が用いられ、これらが単独かまたは混合物等として用いられる。

40

【0034】

アクリルポリオールとイソシアネート化合物の配合比は特に制限されるものではないが、イソシアネート化合物が少なすぎると硬化不良になる場合があり、またそれが多すぎるとブロッキング等が発生し加工上問題がある。そこでアクリルポリオールとイソシアネート化合物との配合比としては、イソシアネート化合物由来のNCO基がアクリルポリオール由来のOH基の50倍以下であることが好ましく、特に好ましいのはNCO基とOH基が当量で配合される場合である。混合方法は、周知の方法が使用可能で特に限定しない。

【0035】

さらに、上記複合物に調液時に液安定性を向上させるために、金属アルコキシドまたはそ

50

の加水分解物を加えても一向に構わない。この金属アルコキシドとはテトラエトキシシラン〔 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 〕、トリプロポキシアルミニウム〔 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 〕など一般式 $\text{M}(\text{OR})_n$ （ M は Si 、 Al 、 Ti 、 Zr 等の金属、 R は CH_3 、 C_2H_5 等のアルキル基）で表せるもの、あるいはその加水分解物である。これらの中でもテトラエトキシシラン、トリプロポキシアルミニウムあるいは両者の混合物が、水系の溶媒中において比較的安定であるので好ましい。この金属アルコキシドの加水分解物を得る方法は前記3官能オルガノシランとともに加水分解を行っても良いし、また金属アルコキシドの加水分解物を加えることも可能である。

【0036】

3官能オルガノシランと金属アルコキシドの配合比は、液安定性の点からモル比で10：1から1：10の範囲であることが望ましい。好ましくは両者が等モルで配合されることが望ましい。

【0037】

複合物の被膜は、このような3官能オルガノシランをあらかじめ加水分解反応させたもの、または3官能オルガノシランを金属アルコキシドとともに加水分解反応させたもの（このとき上述した反応触媒を用いても構わない）を、アクリルポリオールやイソシアネート化合物と混合して複合溶液を作製するか、または3官能オルガノシラン、アクリルポリオールを溶媒中あらかじめ混合しておき（このとき上述した反応触媒、金属アルコキシドを加えても構わない）加水分解反応を行ったもの、または3官能オルガノシラン、アクリルポリオールを混合しただけのもの（このとき上述した反応触媒、金属アルコキシドを加えても構わない）の中に、イソシアネート化合物を加え複合溶液を作製したものを基材1にコーティングして形成する。

【0038】

この複合物に各種添加剤、例えば、3級アミン、イミダゾール誘導体、カルボン酸の金属塩化合物、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等の硬化促進剤や、フェノール系、硫黄系、ホスファイト系等の酸化防止剤、レベリング剤、流動調整剤、触媒、架橋反応促進剤、充填剤等を添加することも可能である。

【0039】

透明アンカーコート層の厚さは、均一に塗膜が形成することができれば特に限定しないが、一般的に0.01～2 μm の範囲であることが好ましい。厚さが0.01 μm より薄いと均一な塗膜が得られにくく、密着性が低下する場合がある。また厚さが2 μm を越える場合は厚いために塗膜にフレキシビリティを保持させることができず、外的要因により塗膜に亀裂を生じる恐れがあるため好ましくない。特に好ましいのは0.05～0.5 μm の範囲内にあることである。

【0040】

透明アンカーコート層の形成方法としては、例えばオフセット印刷法、グラビア印刷法、シルクスクリーン印刷法等の周知の印刷方式や、ロールコート、ナイフエッジコート、グラビアコートなどの周知の塗布方式を用いることができる。乾燥条件については、一般的に使用される条件で構わない。

【0041】

二軸延伸ポリアミド系フィルム基材4の厚さは、特に制限を受けるものではないが、包装材料としての適性、他の層を積層する場合もあること、無機酸化物からなる蒸着薄膜層5などを形成する場合の加工性を考慮すると、実用的には1～80 μm の範囲で、用途によって10～50 μm とすることが好ましいと言える。

【0042】

また、量産性を考慮すれば、連続的に各層を形成できるように長尺フィルムとすることが望ましい。

【0043】

本発明における無機酸化物からなる蒸着薄膜層5は、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化錫、酸化マグネシウム、あるいはそれらの混合物などの無機酸化物の蒸着膜からなり、透

明性を有し、かつ酸素、水蒸気等のガスバリア性を有するものであればよいが、生産性、透明性の観点から酸化アルミニウムが好ましい。ただし、本発明における蒸着薄膜層は、上述した無機酸化物に限定されることなく、上記条件に適合する材料であれば用いることができる。

【0044】

蒸着薄膜層5の厚さは、用いられる無機化合物の種類・構成により最適条件が異なるが、一般的には1~500nmの範囲で、その値は適宜選択される。ただし、膜厚が1nm未満であると均一な膜が得られないことや膜厚が十分ではないことがあり、ガスバリア材としての機能を十分に果たすことができない場合がある。また、膜厚が500nmを超える場合は薄膜にフレキシビリティを保持させることができず、成膜後に折り曲げ、引っ張りなどの外的要因により、薄膜に亀裂を生じるおそれがある。また、厚みが厚くなり経済的な面でも不利である。

10

【0045】

無機酸化物からなる蒸着薄膜層5を基材フィルム4上に形成する方法としては種々あり、通常真空蒸着法により形成することができるが、その他の薄膜形成方法であるスパッタリング法やイオンプレーティング法、プラズマ気相成長法(CVD)などを用いることもできる。ただし、生産性を考慮すれば、現時点では真空蒸着法が最も優れている。真空蒸着法による真空蒸着装置の加熱手段としては電子線加熱方式や抵抗加熱方式、誘導加熱方式とすることが好ましく、薄膜と基材の密着成及び薄膜の緻密性を向上させるために、プラズマアシスト法やイオンビームアシスト法を用いることも可能である。また、蒸着膜の透明性を上げるために蒸着の際、酸素ガスなど吹き込んだりする反応蒸着を行っても一向に構わない。

20

【0046】

無機酸化物からなる蒸着薄膜層5上に、必要に応じて、ガスバリア性被膜層を設けることもできる。アルミニウム箔並の高いガスバリア性を付与するために設けられるものであり、水溶性高分子と、(a)1種以上の金属アルコキシド及び加水分解物又は、(b)塩化錫、の少なくとも一方を含む水溶液或いは水/アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤からなる。水溶性高分子と塩化錫を水系(水或いは水/アルコール混合)溶媒で溶解させた溶液、或いはこれに金属アルコキシドを直接、或いは予め加水分解させるなど処理を行ったものを混合した溶液を蒸着薄膜層にコーティング、加熱乾燥し形成したものである。コーティング剤に含まれる各成分について更に詳細に説明する。

30

【0047】

上記コーティング剤に用いられる水溶性高分子は、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。特にポリビニルアルコール(以下、PVAとする)を本発明の積層体のコーティング剤に用いた場合にガスバリア性が最も優れる。ここでいうPVAは、一般にポリ酢酸ビニルをけん化して得られるもので、酢酸基が数十%残存している、いわゆる部分けん化PVAから酢酸基が数%しか残存していない完全PVAまでを含み、特に限定されるものではない。

【0048】

また、塩化錫は塩化第一錫(SnCl_2)、塩化第二錫(SnCl_4)、或いはそれらの混合物であってもよく、無水物でも水和物でも用いることができる。

40

【0049】

さらに、金属アルコキシドは、テトラエトキシシラン $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 、トリイソプロポキシアルミニウム $[\text{Al}(\text{O}-2'-\text{C}_3\text{H}_7)_3]$ などの一般式、

$$\text{M}(\text{OR})_n$$

(M: Si, Ti, Al, Zr等の金属、R: CH_3 , C_2H_5 等のアルキル基)で表せるものである。中でもテトラエトキシシラン、トリイソプロポキシアルミニウムが加水分解後、水系の溶媒中において比較的安定であるので好ましい。

【0050】

50

上述した各成分を単独又はいくつかを組み合わせることでコーティング剤に加えることができ、さらにコーティング剤のガスバリア性を損なわない範囲で、イソシアネート化合物、シランカップリング剤、あるいは分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤などの公知の添加剤を加えることができる。

【0051】

例えば、コーティング剤に加えられるイソシアネート化合物は、その分子中に2個以上のイソシアネート基(NCO基)を有するものであり、例えばトリレンジイソシアネート(TDI)、トリフェニルメタントリイソシアネート(TTI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMMDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)などのモノマー類と、これらの重合体、誘導体などがある。

10

【0052】

コーティング剤の塗布方法には、通常用いられるディッピング法、ロールコーティング法、スクリーン印刷法、スプレー法などの従来公知の手段を用いることができる。被膜の厚さは、コーティング剤の種類や加工条件によって異なるが、乾燥後の厚さが0.01μm以上あれば良いが、厚さが50μmを超えると膜にクラックが生じやすくなるため、0.01~50μmの範囲であることが好ましい。

【0053】

本発明におけるシーラントフィルム層7は、包装材料として製袋等の成形体とするときの熱接着層として作用するものである。

20

【0054】

上記シーラントフィルム層7を構成する素材としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどのポリエチレンおよびエチレン系共重合体、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレンおよびプロピレン系共重合体等のオレフィン系樹脂よりなるフィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂よりなるフィルム、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系樹脂よりなるフィルム、ナイロンなどのポリアミド樹脂よりなるフィルムが挙げられる。

【0055】

特に、この中で、シーラントフィルムとして、耐ピンホール性の観点から、0.920g/cm³以下の密度を有する低密度ポリエチレンもしくは直鎖状低密度ポリエチレンからなるフィルムが、低温シール性、耐衝撃性、ホットタック性、透明性、夾雑物シール性、強靱性に優れるので好適に用いられる。

30

【0056】

上記の直鎖状低密度ポリエチレンは、シングルサイト系触媒またはマルチサイト系触媒から得られるもので、エチレンと炭素数3~20の α -オレフィンとの共重合体である。ここで、炭素数3~20の α -オレフィンとしては、好ましくは3~12のものであり、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセンなどが挙げられる。

【0057】

上記シーラントフィルム7は、最内層に積層されるが、その積層に当たっては層間接着性を持たせるため、例えば、2液硬化型のポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂もしくはこれらの樹脂の共重合体樹脂からなる任意の接着剤を用いて、いわゆる周知のドライラミネート法や、ノンソルベントラミネート法、ニールーム法、さらには溶融押しラミネート法などによって貼り合わせることが可能だが、耐ピンホール性を考慮するとニールーム法が好適に採用される。

40

【0058】

シーラントフィルムの厚さとしては、10~200μmの範囲が望ましい。10μm未満では、包装材料として十分な強度が得られない。200μmを超えると経済的に不利である。

50

【0059】

本発明で用いられる溶融押しラミネート法における接着性樹脂層3を構成する接着性樹脂としては、二軸延伸ポリアミド系フィルムと無機酸化物からなる蒸着薄膜層を形成した透明ガスバリア性蒸着フィルムの両基材に対して接着性を有し、かつ厳しい条件下での耐ピンホール性を有するものを用いる。

【0060】

このような接着性樹脂として、基材間の接着強度が1.5N/15mm以上で、耐ピンホール性を有するものであれば特に限定されず、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどに官能基としてエポキシ基、無水マレイン酸、アクリル酸、シラノール基などで変性されたものが好適に用いることができる。耐ピンホール性の観点から、密度が、0.920g/cm³以下が望ましい。

【0061】

接着性樹脂層の厚さは、3~50μmの範囲が好ましく、厚さが3μm未満であると接着力を十分満足する接着強度が得られず、また緩衝性に劣り、耐ピンホール性も十分満足できない。厚さが50μmを超えると柔軟性が消失し、耐ピンホール性が低下する。

【0062】

また、印刷層を設けることもできる。印刷層は、通常最外層の基材に印刷積層する。この印刷層は、包装袋などとして実用的に用いるために形成されるものであり、ウレタン系、アクリル系、塩酢ビ系、ニトロセルロース系、ゴム系、塩化ビニル系等の従来から用いられているインキバインダー樹脂に各種顔料、体質顔料及び可塑剤、乾燥剤、安定剤等の添加剤などが添加されてなるインキにより構成される層であり、文字、絵柄等が形成されている。

【0063】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0064】

実施例1

図2の断面図に示すように、厚さ15μmの二軸延伸ポリアミド系フィルム2(東洋紡績社製「N1102」)の片面にコロナ処理を施し、この処理面と、一方同じ厚さ15μmの二軸延伸ポリアミド系フィルム4の片面に下記に示すアンカコート剤からなる厚さ0.1μmのアンカコート層(図示せず)を設け、さらにその上にガスバリア層として物理蒸着法により厚さ25nmの酸化アルミニウムからなる蒸着薄膜層5を形成し、この蒸着薄膜層の上にさらに下記組成からなる被覆層(図示せず)を設けた二軸延伸ポリアミド系フィルム4を基材とする透明ガスバリア性蒸着フィルム6の被覆層の面とを、密度0.918g/cm³の接着性樹脂(日本ポリオレフィン社製「JH607D」)を溶融押し出し、厚さ20μmの接着樹脂層3を介してサンドイッチラミネートして積層体を得た。

【0065】

次に、ニールム法により、上記の積層体の透明ガスバリア性蒸着フィルムの二軸延伸ポリアミド系フィルム基材面にアンカコート剤(三井タケダケミカル社製「A-3210」)を塗布して、この塗布面に、密度0.900g/cm³のシングルサイト触媒系直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(ダウケミカル社製「FW1650」)を押し出し機により溶融押し出し、フィルム状に成膜して得られた厚さ60μmのシーラントフィルムを貼り合わせて積層し、本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体を得た。

【0066】

(アンカーコート剤)

希釈溶媒中で、2-(エポキシシクロヘキサン)エチルトリメチルシラン(以下、EETMSと略す)にアクリルポリオールを2.5倍量(重量比)を混合し、さらに塩化錫/メタノール溶液(0.003mol/gに調整)をEETMSに対して、1/135molとなるように添加し、次いでトリレンジイソシアネートを上記アクリルポリオールのOH基に対して、NCO基が等量となるように混合した。

【0067】

(被覆層)

エトキシシラン10.4gに0.1N塩酸を89.6g加え30分攪拌後、加水分解した固形分3wt% (SiO₂換算)の溶液とポリビニルアルコール溶液を混合した。

【0068】

実施例2

実施例1において、二軸延伸ポリアミド系フィルム(東洋紡績社製「N1102」)の代わりに二軸延伸ポリアミド系フィルム(東洋紡績社製「N2102」)を用いた以外は、実施例1と同様にして本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体を得た。

【0069】

実施例3

実施例2において、透明ガスバリア性蒸着フィルムの二軸延伸ポリアミド系フィルム基材面にコロナ処理を施し、この処理面と二軸延伸ポリアミド系フィルムのコロナ処理とを接着性樹脂を用いてサンドイッチラミネートして、実施例2と同様にして本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体を得た。

【0070】

実施例4

実施例2において、シーラントフィルムとして、密度0.910g/cm³のシングルサイト触媒系直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(東セロ社製「TUX VCS」)を用いて、透明ガスバリア性蒸着フィルムの二軸延伸ポリアミド系フィルム基材面にアンカコート剤(東洋モートン社製「AD305E/AD355E」)を塗布して、この塗布面に、接着性樹脂として密度0.919g/cm³の低密度ポリエチレン樹脂(三井住友化学社製「M14P」)を押し出し機により溶融押し出し、15μmの低密度ポリエチレンからなる接着樹脂層を介してシングルサイト触媒系直鎖状低密度ポリエチレンフィルムをサンドイッチラミネーションした以外は、実施例2と同様にして本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体を得た。

【0071】

実施例5

実施例4において、透明ガスバリア性蒸着フィルムの二軸延伸ポリアミド系フィルム基材面にアンカコート剤を塗布しないで、密度0.918g/cm³の接着性樹脂(日本ポリオレフィン社製「JH607D」)を溶融押し出し、厚さ15μmの接着樹脂層を介してサンドイッチラミネートした以外は、実施例4と同様にして本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体を得た。

【0072】

比較例1

実施例1において、二軸延伸ポリアミド系フィルムと透明ガスバリア性蒸着フィルムとを、密度0.919g/cm³の低密度ポリエチレン(三井化学社製「ミラソン14P」)を溶融押し出し、この樹脂層を介してサンドイッチラミネートした以外は、実施例1と同様にしてガスバリア性積層体を得た。

【0073】

比較例2

比較例1において、二軸延伸ポリアミド系フィルムと透明ガスバリア性蒸着フィルムとを密度0.926g/cm³の低密度ポリエチレン(日本ポリケム社製「LC560」)を介して溶融押し出し、サンドイッチラミネーションした以外は、比較例1と同様にしてガスバリア性積層体を得た。

【0074】

比較例3

実施例4において、シーラントフィルムとして、密度0.935g/cm³の直鎖状低密度ポリエチレンフィルムを用いた以外は、実施例4と同様にしてガスバリア性積層体を得た。

10

20

30

40

50

【0075】

上記実施例1～5および比較例1～3で得られたガスバリア性積層体の二軸延伸ポリアミド系フィルム層/接着樹脂層間および透明ガスバリア性蒸着フィルムの基材である二軸延伸ポリアミド系フィルム層/接着樹脂層間の接着強度を下記に示す測定条件に基づいて測定した。また、ゲルボフレックステスターを用いて、5、2000回で屈曲試験後のA4サイズのガスバリア性積層体に発生したピンホール数を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0076】

(接着強度の測定条件)

- ・ T型剥離
- ・ 剥離速度：300 mm/min.
- ・ 試験片：15 mm巾

【0077】

【表1】

実施例	接着強度(N/15mm)		ピンホール数 (n=2平均)
	二軸延伸PAFと 接着性樹脂層間	透明ガスバリア性蒸着フィ ルムの二軸延伸PAF基材 と接着性樹脂層間	
実施例1	3.5	2.0	1.0
実施例2	2.5	2.0	0.5
実施例3	2.5	2.0	0.5
実施例4	2.5	2.0	1.5
実施例5	2.5	2.0	1.5
比較例1	0.2	0.2	1.0
比較例2	0.2	0.2	4.0
比較例3	2.5	2.0	6.0

* PAFは、ポリアミド系フィルムを表す。

【0078】

表1より、実施例1～5で得られた本発明のガスバリア性積層体は、耐屈曲ピンホール性に優れていると共に、接着強度においても優れることがわかる。これに対して、比較例1で得られたガスバリア性積層体は、耐ピンホール性を有するものの、接着強度に劣るものであった。また、比較例3で得られたガスバリア性積層体は、接着強度に優れているものの、耐ピンホール性に劣るものであった。また、比較例2で得られたガスバリア性積層体は、接着強度、耐ピンホール性のいずれも不十分であった。

【0079】

以上のように、本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体としては、溶融押出しラミネートの際の接着樹脂層および積層体を構成する二軸延伸ポリアミド系フィルム基材の柔軟性が耐屈曲ピンホール性の効果を発揮させるものがある。

【0080】

【発明の効果】

本発明は以上の構成であるから、二軸延伸ポリアミドフィルムと無機酸化物からなる蒸着薄膜層を形成した二軸延伸ポリアミドフィルムを基材とする透明ガスバリア性蒸着フィル

ムとを、該両基材に対して接着性を有する、密度が 0.920 g/cm^3 以下の接着性樹脂を溶融押出し、その接着性樹脂層を介して積層することで、アンカーコート処理を必要とせず接着性に優れ、かつ緩衝性と柔軟性に富む二軸延伸ポリアミドフィルム基材を用いているために、耐屈曲ピンホール性に優れた耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体とすることができる。

【0081】

また、上記の耐屈曲ピンホール性に優れたガスバリア性積層体を用いて包装袋とすることによって、流通過程における輸送中等での屈曲等によるバリア性の欠如や液漏れの危惧のない透明な包装袋とすることができる。

【0082】

従って、本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体は、食品、医薬品、医療機器、電子部品等を収容し、輸送中などの耐屈曲ピンホール性に優れる包装袋として、優れた実用上の効果を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体の一実施の形態を示す積層断面図である。

【図2】本発明の耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体の他の一実施の形態を示す積層断面図である。

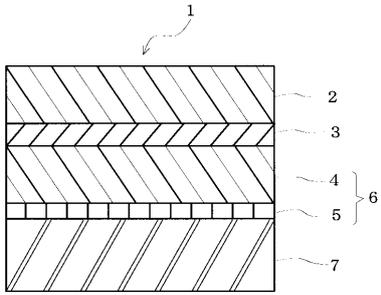
【符号の説明】

- 1、8 耐ピンホール性を有するガスバリア性積層体
- 2 最外層（二軸延伸ポリアミド系フィルム）
- 3 接着樹脂層
- 4 蒸着フィルム基材層（二軸延伸ポリアミド系フィルム）
- 5 蒸着薄膜層
- 6 ガスバリア性蒸着フィルム
- 7 シーラントフィルム層

10

20

【 図 1 】



【 図 2 】

