

(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2005-169696

(P2005-169696A)

(43) 公開日 平成17年6月30日(2005.6.30)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/30	B 3 2 B 27/30	4 F 1 0 0
C 2 3 C 14/08	C 2 3 C 14/08	4 K 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-409936 (P2003-409936)	(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
(22) 出願日	平成15年12月9日(2003.12.9)	(72) 発明者	田中 吏里 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 AA01D AA01E AH03B AH03C AK01A AK25B AK25C AK42A AR00A BA02 BA03 BA04 BA05 BA06 BA10B BA10C BA10D BA10E CA05B CA05C EH66D EH66E EJ532 EJ551 EJ67B EJ67C GB15 GB23 JB12B JB12C JB14B JB14C JD02B JD02C JD03 JN01A 4K029 AA11 AA25 BA44 BC00 FA07 GA03

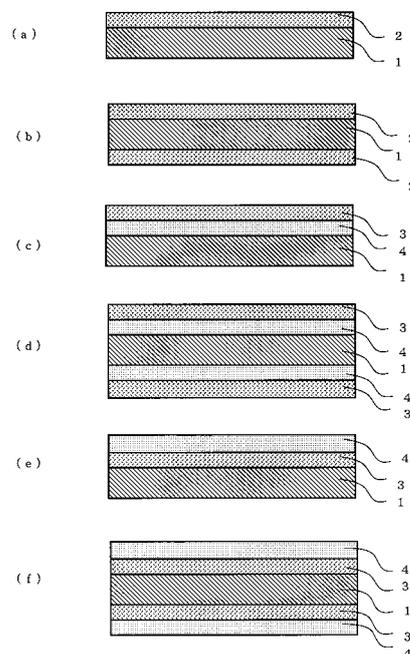
(54) 【発明の名称】 ガスバリア性積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】透明で、優れたガスバリア性を保持し、かつ、廃棄、焼却時に環境に悪影響を与える原因物質を含有しないガスバリア性積層フィルムを提供することにある。

【解決手段】透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Aを積層した積層体か、又は透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、無機酸化物の蒸着薄膜層と(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Bを積層した積層体からなり、前記アミン化合物がアルコールアミン若しくはアミン系シランカップリング剤であり、前記蒸着薄膜層とガスバリア性被膜層Bが同一真空成膜装置中で連続して成膜されている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Aを積層した積層体からなることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

## 【請求項 2】

透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、無機酸化物の蒸着薄膜層、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Bを順次積層した積層体からなることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

## 【請求項 3】

透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層B、無機酸化物の蒸着薄膜層を順次積層した積層体からなることを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

## 【請求項 4】

前記アミン化合物がアルコールアミン若しくはアミン系シランカップリング剤であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載のガスバリア性積層フィルム。

## 【請求項 5】

前記蒸着薄膜層とガスバリア性被膜層Bが同一真空成膜装置中で連続して成膜されていることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれか1項記載のガスバリア性積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、食品分野や医薬品、電子部材等の非食品分野の包装等に用いられる積層材料に関するもので、特に酸素や水蒸気等の高いガスバリア性を持つことで、大気中の酸素や水蒸気から内容物を遮断し、劣化・変質を抑制する機能を有する積層材料に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、食品分野や医薬品、電子部材等の非食品分野の包装等に用いられる積層材料は、内容物の変質を抑制し、それらの機能や性質を保持するために、積層材料を透過する酸素、水蒸気、その他内容物を変質させる気体による影響を防止する必要がある、これら気体(ガス)を遮断するガスバリア性を備えることが求められている。そのため、積層材料のガスバリア層としては、アルミニウム等の金属からなる金属箔、金属蒸着フィルムやエチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂若しくはポリアクリロニトリル樹脂等の樹脂フィルムや前記樹脂を基材にコーティングしたフィルム等が主に用いられてきた。しかしながら、金属箔や金属蒸着フィルムは、ガスバリア性に優れるが透視して内容物が確認できない、検査の際金属探知器が使用できない、使用後の廃棄の際は不燃物として処理しなければならない等の問題がある。また前記エチレン・ビニルアルコール共重合体樹脂フィルムやそれらをコーティングしたフィルムは、温湿度依存性が大きく高度なガスバリア性を維持できない、更に塩化ビニリデン樹脂やポリアクリロニトリル樹脂を使用したものは廃棄・焼却の際に有害物質の原料となりうる可能性があるなどの問題があった。これらの諸問題を改善する為の代替のバリア性積層フィルムが種々提案されている(例えば特許文献1、特許文献2参照。)

【特許文献1】特開平10-6432号公報

【特許文献2】特開平10-6433号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

本発明の課題は、透明で、優れたガスバリア性を保持し、金属探知器を使用した検査が可

10

20

30

40

50

能で、かつ、廃棄、焼却時に環境に悪影響を与える原因物質を含有しないガスバリア性積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の請求項1に係る発明は、透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Aを積層した積層体からなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。

【0005】

本発明の請求項2に係る発明は、透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、無機酸化物の蒸着薄膜層、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Bを順次積層した積層体からなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。

10

【0006】

本発明の請求項3に係る発明は、透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層B、無機酸化物の蒸着薄膜層を順次積層した積層体からなることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。

【0007】

本発明の請求項4に係る発明は、上記請求項1乃至請求項3のいずれか1項に係る発明において、前記アミン化合物がアルコールアミン若しくはアミン系シランカップリング剤であることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。

20

【0008】

本発明の請求項5に係る発明は、上記請求項2乃至請求項4のいずれか1項に係る発明において、前記蒸着薄膜層とガスバリア性被膜層Bが同一真空成膜装置中で連続して成膜されていることを特徴とするガスバリア性積層フィルムである。

【発明の効果】

【0009】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Aを積層した積層体、又は透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、無機酸化物の蒸着薄膜層、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層Bを順次積層した積層体、あるいは透明フィルムからなる基材層の片面若しくは両面に、(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなるガスバリア性被膜層B、無機酸化物の蒸着薄膜層を順次積層した積層体からなっており、前記アミン化合物がアルコールアミン若しくはアミン系シランカップリング剤であるので、透明で優れたガスバリア性を有し、金属探知機を使用した検査が可能で、廃棄焼却された時も特に悪い影響を与えず、さらに前記蒸着薄膜層とガスバリア性被膜層Bを積層する場合は同一真空成膜装置中で連続して成膜しているため、効率も良く、良好な品質を保持出来る。

30

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のガスバリア性積層フィルムを実施の形態に沿って以下に説明する。図1(a)は本発明のガスバリア性積層フィルムの一実施形態を示す側断面図であり、基材層(1)の片面にガスバリア性被膜層A(2)が積層された構成で、(b)は他の実施形態を示す側断面図であり、基材層(1)の両面にガスバリア性被膜層A(2)が積層された構成で、(c)はさらに他の実施形態を示す側断面図であり、基材層(1)の片面にそれぞれ蒸着薄膜層(4)、ガスバリア性被膜層B(3)が順次積層された構成で、(d)はさらに他の実施形態を示す側断面図であり、基材層(1)の両面にそれぞれ蒸着薄膜層(4)、ガスバリア性被膜層B(3)が順次積層された構成で、(e)はさらに他の実施形態を示

50

す側断面図であり、基材層(1)の片面にそれぞれガスバリア性被膜層B(3)、蒸着薄膜層(4)が順次積層された構成で、(f)はさらに他の実施形態を示す側断面図であり、基材層(1)の両面にそれぞれガスバリア性被膜層B(3)、蒸着薄膜層(4)が順次積層された構成である。

**【0011】**

前記基材層(1)は、透明フィルムからなっており、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などのポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、66-ナイロン等のポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、ポリイミドフィルム等が用いられ、延伸、未延伸のどちらでも良いが、二軸方向に任意に延伸されたフィルムが好ましく、また機械強度や寸法安定性を有するものが良い。特にこれらの中で価格面、防湿性、充填適性、風合、廃棄性を考慮すると二軸延伸ポリアミドフィルム、二軸延伸ポリエステルフィルムが好ましい。

10

**【0012】**

前記基材層(1)は、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、酸化防止剤などが添加されたフィルムでも良く、積層される各種層との密着性を良くするために、前処理としてコロナ処理、プラズマ処理、オゾン処理などの表面処理を施したもので良く、更に薬品処理、溶剤処理を施したもので良い。さらに基材層(1)の表面に濡れ性、密着性等を向上させる為のアンカーコート層を積層しても構わない。

**【0013】**

前記基材層(1)の厚さは特に制限を受けるものでないが、使用する際の適性、他の層を積層する場合の加工性を考慮すると、実用的には3~200 $\mu$ mの範囲であることがより好ましい。

20

**【0014】**

前記ガスバリア性被膜層A(2)は(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなっており、(メタ)アクリル酸とアミン化合物の混合物の配合割合は(メタ)アクリル酸10~95重量部に対してアミン化合物5~90重量部が好ましい。アミン化合物が5重量部未満であるとガスバリア性を発現せず、90重量部を超えると被膜を形成しない為良くない。形成方法としては、公知のグラビアコート法等で混合物からなる塗布液を塗布後に電子線や紫外線を照射して、前記混合物を架橋重合させ、硬化被膜を形成させる。

30

**【0015】**

前記ガスバリア性被膜層B(3)は、同様に(メタ)アクリル酸と1種以上のアミン化合物との混合物の硬化被膜からなっており、(メタ)アクリル酸とアミン化合物の混合物との配合割合は(メタ)アクリル酸10~95重量部に対してアミン化合物5~90重量部が好ましい。形成方法としては、前記混合物からなる塗布液を真空成膜装置内で噴射方式等の方法で塗布後に電子線や紫外線を照射して、前記混合物を架橋重合させ、硬化被膜を形成させる。この時重合を効率良く進行させるために、混合物に重合開始剤を配合するのが好ましい。

**【0016】**

前記アミン化合物は、分子内に窒素を持つ化合物を指し、1分子内にアミノ基、イミノ基を2個以上もつものでもかまわない。メチルアミンやエチルアミン、プロピルアミンなどの第1級アミンや、ジメチルアミン、ジエチルアミン等の第2級アミン、トリエチルアミンやトリプロピルアミン等の第3級アミンのどれをも含み、脂肪族でも芳香族でもかまわない。

40

**【0017】**

特に、分子内に水酸基を含むアルコールアミンは、アルコール部位とカルボン酸部位とがエステル結合を形成する為、イオン結合、アミド結合に加えてさらに結合が増え、3次元架橋を形成する為耐水性が向上する。アルコールアミンとは、分子内に水酸基とアミノ基の両方もち、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンな

50

どのエタノールアミン、プロパノールアミン、またはアルキルアミンとエチレンオキサイドの反応により生成するアミノアルコール類などいずれをも含む。

【0018】

また、アミン化合物にアミノ系シランカップリング剤を用いれば、加水分解したアルコキシシラン部位によるシラノール部位とカルボン酸部位とが結合し、イオン結合、アミド結合に加えてさらに結合が増え、3次元架橋を形成する為耐水性がさらに向上し、基材層や他の層との密着も向上する。アミノ系シランカップリング剤とは、1分子中にアルコキシシリル基とアミノ基などの、反応性の異なる官能基を2つ以上持つものである。一般的にN-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどどれを用いても良く、コスト的にも安価で使いやすい。

10

【0019】

また、前記ガスバリア性被膜層A(2)及びガスバリア性被膜層B(3)は密着性、濡れ性、硬化促進性を考慮して、他のアクリルモノマー、シランカップリング剤、有機酸、コロイダルシリカ、イソシアネート化合物、スメクタイトなどの粘土鉱物、安定化剤、着色剤、粘度調整剤などの公知の添加剤などを、ガスバリア性や耐水性を阻害しない範囲で添加したものからなっても良い。

【0020】

前記ガスバリア性被膜層A(2)及びガスバリア性被膜層B(3)の厚みは特に限定しないが、0.01 $\mu$ m未満だと性能は発現せず、厚みが10 $\mu$ mを越えると架橋不良による密着低下が生じる為、0.01 $\mu$ m~10 $\mu$ mが望ましい。

20

【0021】

前記蒸着薄膜層(4)に使用する無機酸化物は、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、錫、マグネシウムなどの酸化物あるいはそれらの複合物であり、真空蒸着法、スパッタリング法又はプラズマ気相成長法などより形成される。膜厚は、用途によって異なるが、50~3000の範囲が望ましいが、50未満では薄膜の連続性に問題があり、また3000を超えるとクラックが発生しやすく、可とう性が低下するため良くない。

【0022】

なお、前記ガスバリア性被膜層B(3)と蒸着薄膜層(4)を積層する場合は同一真空成膜装置内で同時に連続して成膜する。前記のように成膜することにより、効率良く成膜でき、品質も安定する。前記ガスバリア性被膜層B(3)と蒸着薄膜層(4)は、要求されるガスバリア性能に応じて同一順序で繰り返し何回も積層しても良い。

30

【0023】

前記ガスバリア性被膜層A(2)及びガスバリア性被膜層B(3)の上には必要に応じて印刷層を積層する事も可能であるし、接着剤を介して複数の樹脂層を積層する事も可能である。

【0024】

本発明のガスバリア性積層フィルムは、ガスバリア性が要求される各種の包装分野で利用され、さらにはEL素子、液晶表示素子などの各種表示媒体のガスバリア性保護フィルムとしても利用できる。

40

【0025】

本発明のガスバリア性積層フィルムを具体的な実施例を挙げて更に説明する。

ガスバリア性被膜層Aの塗布液Aの調整

アクリル酸70重量%とトリエタノールアミン30重量%からなる塗布液Aを調整した

。

ガスバリア性被膜層Bの塗布液Bの調整

アクリル酸70重量%とN-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン30重量%からなる塗布液Bを調整した。

50

## 【実施例 1】

## 【0026】

基材層(1)として、片面にコロナ処理を施した厚さ50 $\mu$ mの二軸延伸ポリエステルフィルム(PETフィルム)を使用し、前記PETフィルムのコロナ処理面に前記調整した塗布液Aをバーコーターにより塗布し、電子線照射を行って膜厚3.0 $\mu$ mのガスバリア性被膜層A(2)を積層し、本発明のガスバリア性積層フィルムを得た。

## 【実施例 2】

## 【0027】

実施例1において、塗布液Bを使用した以外は、同様にして本発明のガスバリア性積層フィルムを得た。

## 【実施例 3】

## 【0028】

基材層(1)として、片面にコロナ処理を施した厚さ12 $\mu$ mの二軸延伸ポリエステルフィルム(PETフィルム)を使用し、同一真空成膜装置内で前記PETフィルムのコロナ処理面に厚さ150 $\mu$ mの酸化アルミニウムの蒸着薄膜層(4)を積層し、その上に前記調整した塗布液Aを塗布後に電子線照射を行って膜厚1 $\mu$ mのガスバリア性被膜層B(3)を積層し、本発明のガスバリア性積層フィルムを得た。

## 評価

実施例1~3のガスバリア性積層フィルムの酸素透過度を酸素透過度測定装置(モダンコントロール社製OXTRAN-10/50A)を用いて、温度30 $^{\circ}$ C、相対湿度70%中の雰囲気下で測定し、評価した。その結果を表1に示す。

## 【0029】

## 【表 1】

	酸素透過度 (ml / m <sup>2</sup> · 24 h · MPa)
実施例 1	1.5
実施例 2	1.6
実施例 3	< 1

表1に示すように、実施例1~3のガスバリア性積層フィルムは、酸素透過度が1.6 ml / m<sup>2</sup> · 24 h · MPa以下であり、厚さ12~50 $\mu$ mのポリエステルフィルムの酸素透過度が200 ml / m<sup>2</sup> · 24 h · MPa以上であるのに比べて、優れた酸素バリア性を有していることが判明した。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0030】

【図1】(a)は本発明のガスバリア性積層フィルムの一実施形態を示す側断面図であり、(b)は他の実施形態を示す側断面図であり、(c)はさらに他の実施形態を示す側断面図であり、(d)はさらに他の実施形態を示す側断面図であり、(e)はさらに他の実施形態を示す側断面図であり、(f)はさらに他の実施形態を示す側断面図である。

【符号の説明】

【0031】

- 1 ... 基材層
- 2 ... ガスバリア性被膜層 A
- 3 ... ガスバリア性被膜層 B
- 4 ... 蒸着薄膜層

【図1】

