

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6268885号  
(P6268885)

(45) 発行日 平成30年1月31日(2018.1.31)

(24) 登録日 平成30年1月12日(2018.1.12)

(51) Int. Cl. F 1  
**B 3 2 B 5/16 (2006.01)** B 3 2 B 5/16  
**B 3 2 B 9/00 (2006.01)** B 3 2 B 9/00 A

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2013-206308 (P2013-206308)	(73) 特許権者	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25年10月1日(2013.10.1)	(72) 発明者	今井 伸彦 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(65) 公開番号	特開2015-66940 (P2015-66940A)	(72) 発明者	盧 和敬 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(43) 公開日	平成27年4月13日(2015.4.13)	審査官	増田 亮子
審査請求日	平成28年9月23日(2016.9.23)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

順に、基材と、平均粒子径が1マイクロメートル以上100マイクロメートル以下の組成粒子を含むことで凹凸構造を有したアンカーコート層と、ヒートシール層と、少なくとも疎水性粒子と無機バインダーとを混合した成分を含む撥水層とからなるヒートシール対象物と部分的にヒートシールする積層体であり、ヒートシール時に前記組成粒子がヒートシール対象物に刺さり込んだ状態となることを特徴とする積層体。

【請求項2】

前記アンカーコート層が、前記組成粒子と熱硬化性樹脂とからなることを特徴とする請求項1記載の積層体。

【請求項3】

前記組成粒子がフッ素樹脂、シリコーン、シリカ、金属酸化物、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、アクリル樹脂の少なくとも1つを含んで形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の積層体。

【請求項4】

前記疎水性粒子は、疎水化表面処理されているものであることを特徴とする請求項1から3何れか記載の積層体。

【請求項5】

前記無機バインダーは、 $M(OR)_n$  (ただし、Mは金属元素、Rは $C_mH_{2m+1}$  (ただし $m=1\sim 3$ )、 $n=1\sim 4$ ) で表される金属アルコキシド、前記金属アルコキシド

の加水分解物、若しくはそれらの複合物のいずれかを少なくとも含有することを特徴とする請求項 1 から 4 何れか記載の積層体。

【請求項 6】

前記組成粒子の平均粒子径が、アンカーコート層の組成粒子がない部分の厚みとヒートシール層の厚みと撥水層の厚みの合計に対して 1.5 倍以上であることを特徴とする請求項 1 から 5 何れか記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体や粉流体、固液混合体など流動性を有する内容物を密封包装する包装袋、及び蓋材などに使用される、容器本体などのヒートシール対象物と部分的にヒートシールする積層体に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、ヨーグルト、ケチャップ、マヨネーズ等の食品類を包装袋に充填密封、容器に充填して蓋材で密封し、使用時にそれらの食品が包装袋、容器、蓋材に付着せず、内容物の残渣が少ない、または注ぎやすい、或いは開封時の内容物飛散が少ない包装材料の開発、製品が見られている。

【0003】

このような付着防止機能を付与した包装袋に用いられる積層体は、撥水層や撥油層を包材の内容物側の最内層面に施している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 37310

【特許文献 2】特開 2011 93315

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

包装材料に充填した内容物が粘度が高く、内容物が包装材料に付着しやすい成分であった場合、内容物の一部が包装材料内部に残存してしまい、内容物を全て使いきれないなどの問題がある。

30

【0006】

これらの問題については、内容物が包装袋内側の素材に対して付着しやすい成分であることが主な原因であることが多いため、包装袋の形状等に関する工夫をもって改善することは困難である。

【0007】

特許文献 1 には、ヒートシール層が、付着防止効果を有する非イオン界面活性剤又は疎水性添加物の少なくとも 1 種を含むポリオレフィンの包装材料が記載されているが、この包装材料では非付着性が不十分であり、包装材料内部に内容物が残存してしまう問題を改善しうるものではない。

40

【0008】

また、シール性を阻害するため、シール条件を高温にするなど過酷な条件にせざるを得ず、包装材料が収縮するなどの問題が発生する。

【0009】

特許文献 2 には、熱可塑性樹脂層（ヒートシール層）の表面に疎水性酸化物微粒子を付着して非付着性を付与しているが、疎水性酸化物微粒子をヒートシール面に固着させる具体的な方法が提示されておらず、この構成では疎水性酸化物微粒子が脱落し、内容物など食品内部に入り込む衛生上の問題がある。また、ヒートシール部は疎水酸化物微粒子がヒートシール層内に埋め込まれるため、ヒートシール層内の凝集力が弱まりヒートシール強

50

度が劣化する問題がある。

【0010】

また、0.5 ~ 100 μmの組成粒子をヒートシール層に含有させ、凹凸構造を付与することで点接触となることで疎水性酸化微粒子の脱落を少なくしているが、組成粒子がヒートシール層に含有されていることからシール時の熱などによりヒートシール層が溶融するため、同時に充填粒子が移動、または脱落して内容物など食品内部に入り込む衛生上の問題がある。

【0011】

本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、内容物が包装袋などの内部である非ヒートシール部分に付着・残留することがなく、ヒートシール強度の劣化のない積層体を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

請求項1に記載の発明は、順に、基材と、平均粒子径が1マイクロメートル以上100マイクロメートル以下の組成粒子を含むことで凹凸構造を有したアンカーコート層と、ヒートシール層と、少なくとも疎水性粒子と無機バインダーとを混合した成分を含む撥水層とからなるヒートシール対象物と部分的にヒートシールする積層体であり、ヒートシール時に前記組成粒子がヒートシール対象物に刺さり込んだ状態となることを特徴とする積層体である。

【0013】

請求項2に記載の発明は、前記アンカーコート層が、前記組成粒子と熱硬化性樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の積層体である。

【0014】

請求項3に記載の発明は、前記組成粒子がフッ素樹脂、シリコン、シリカ、金属酸化物、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、アクリル樹脂の少なくとも1つを含んで形成されていることを特徴とする請求項1または2記載の積層体である。

【0016】

請求項4に記載の発明は、前記疎水性粒子は、疎水化表面処理されているものであることを特徴とする請求項1から3何れか記載の積層体である。

【0017】

請求項5に記載の発明は、前記無機バインダーは、 $M(OR)_n$ （ただし、Mは金属元素、Rは $C_mH_{2m+1}$ （ただし $m=1\sim 3$ ）、 $n=1\sim 4$ ）で表される金属アルコキシド、前記金属アルコキシドの加水分解物、若しくはそれらの複合物のいずれかを少なくとも含有することを特徴とする請求項1から4何れか記載の積層体である。

【0018】

請求項6に記載の発明は、前記組成粒子の平均粒子径が、アンカーコート層の組成粒子がない部分の厚みとヒートシール層の厚みと撥水層の厚みの合計に対して1.5倍以上であることを特徴とする請求項1から5何れか記載の積層体である。

【発明の効果】

【0019】

請求項1に記載の積層体によれば、非付着性を有する撥水層が設けられているため、内容物が包装材料内部などの非ヒートシール部分に付着・残留してしまうことが少ない積層体を提供することができる。

【0020】

また、1 ~ 100 μmの大きな平均粒径を持つ組成粒子を含有させることにより、撥水層表面にフラクタル構造のような凹凸形状を持たせることができる。表面がこのような凹凸形状を持つ場合、液滴のはじき性がより向上し、撥水性のみならず、油脂分を含んだ成分に対する撥油性も効果的に高めることが可能となる。

【0021】

なお、フラクタル構造とは、ある有限の平面・立体形状に対して、その表面に微細な凹凸形状が刻まれることにより、その表面の円周の長さや表面積が無限となる、理論上の表面形状である。

【0022】

本願では、表面の円周の長さや表面積が有限であっても十分撥水または撥油効果を生ずる形状であればよい。

【0023】

更には、平均粒径1～100 $\mu\text{m}$ の組成粒子をアンカーコート層に含まれて凹凸構造を有しているため、ヒートシール対象物が組成粒子に刺さり込み、例えば投錨したような固定する効果を付与できるためヒートシール強度が劣化することはない。

10

【0024】

請求項2に記載の積層体によれば、積層体に使われるアンカーコート層が熱硬化性樹脂を使用するため、シール時の熱を受けてもアンカーコート層は溶融しないため、平均粒径1～100 $\mu\text{m}$ の組成粒子はアンカーコート層内にしっかり留まり、脱落することはない。

【0025】

請求項3に記載の積層体によれば、積層体に使われるアンカーコート層に含まれる粒子がフッ素樹脂、シリコン、シリカ、金属酸化物、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、アクリル樹脂の少なくとも1つを含んでいることから、ヒートシール対象物が組成粒子に刺さり込み、投錨効果を付与できるためヒートシール強度が劣化することはない。

20

【0027】

請求項4に記載の積層体によれば、疎水性粒子として、表面が疎水化表面処理された粒子を使用することにより、個々の粒子の疎水性がより向上し、更に撥水効果を高めることが可能となる。

【0028】

特に疎水性粒子として無機酸化物を使用すると、疎水化表面処理時の反応系において無機酸化物が高い分散速度を有するため、その無機酸化物の表面が多く露出することから、疎水化表面処理をより高い効率で行うことが可能となり、更に撥水効果を高めることができる。

30

【0029】

請求項5に記載の積層体によれば、無機バインダーが、金属アルコキシド又は金属アルコキシドの加水分解物、若しくはその複合物のいずれかを少なくとも含有することにより、無機バインダーを介した疎水性粒子同士の凝集性が向上するため、撥水層内の疎水性粒子等が脱落し撥水層が崩壊することが無く、ヒートシール層との密着性を更に高めることが可能となる。

【0030】

請求項6に記載の積層体によれば、組成粒子がない部分から組成粒子がある部分が突出することにより、より確実に刺さりこむ部分である投錨部分を形成することができ、ヒートシール対象物との密着性を更に高めることが可能となる。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の積層体の層構成の断面図である。

【図2】本発明の積層体がヒートシール対象物とヒートシールしている状態の一実施形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の積層体の代表的な実施形態の一例について、以下必要に応じて図面を参照しながら説明する。

【0033】

50

本発明の積層体を包装材料として用いる場合、それに充填する内容物としては特に限定されないが、例えば、プリン、ゼリー、ヨーグルト、ミルク等の食品類などに対して好適に用いることができる。

【0034】

本発明の積層体は、基材、平均粒子径1～100 $\mu\text{m}$ の組成粒子を含むことで凹凸構造を有したアンカーコート層、ヒートシール層、撥水層を含む撥水性を有する積層体から形成される。

【0035】

本発明の積層体は、例えば蓋材である場合は、ヒートシール対象物は容器本体ということになり、例えばカップ状容器の場合は、容器本体のフランジ部分とヒートシールし、その内側は非ヒートシール部分となる。

【0036】

また、本願の積層体どうしをヒートシールするものでもよいが、その場合は互いに反対側の積層体がヒートシール対象物となる。

【0037】

本発明の積層体の層構成について図1に示した。図1に示すように、少なくとも基材10、平均粒子径1～100 $\mu\text{m}$ の組成粒子21を含むことで凹凸構造を有したアンカーコート層20、ヒートシール層30、撥水層40がこの順序で積層され、且つ撥水層40が積層体内側の最表面に設けられていれば良く、例えば、層間を貼り合わせるために接着剤等をいずれかの層の間に挿入したり、若しくは基材のアンカーコート層を設ける裏面に、印刷層や別の撥水層等を更に積層することを妨げるものではない。

【0038】

本発明の積層体の基材としては、強度等の要求品質と加工適正を具備していれば良く、例えば、紙、プラスチックフィルム、アルミ箔等が使用できる。紙は、上質紙、特殊上質紙、コート紙、アート紙、キャストコート紙、模造紙、クラフト紙などが使用できる。プラスチックフィルムは、ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、セロハンなどの延伸・非延伸フィルムが使用できる。

【0039】

また、バリア性等を要求される場合は、アルミ箔、アルミ蒸着フィルム、無機酸化物蒸着フィルムなどのバリア性基材を使用できる。また、これらの紙、プラスチックフィルム等を接着剤層等を介して積層して使用しても構わない。

【0040】

アンカーコート層は、凹凸構造を形成させるための平均粒子径1～100 $\mu\text{m}$ の組成粒子を基材に対して固着させる機能のほか、ヒートシール層を基材と分離しないようにアンカーコート機能するものであり、例えば、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂などの樹脂と組成樹脂の混合物などが挙げられる。

【0041】

この場合の熱硬化性樹脂は、1液硬化型、主剤と硬化剤とからなる2液硬化型のいずれでも構わない。

【0042】

なお、この場合熱硬化性樹脂を採用すると、組成粒子がしっかりとアンカーコート層に固着され、包装材料の製造工程や、内容物の充填工程の機械上でも組成粒子が脱落することを抑えられるために好ましい。

【0043】

また、充填工程のシール加工など過熱工程を経ても、熱により熱硬化性樹脂が軟化することはほとんどなく、熱硬化性樹脂は組成粒子を固着できる。

【0044】

アンカーコート層に含まれる組成粒子の材料としては、フッ素樹脂、シリコン、シリ

10

20

30

40

50

カヤ、アルミナ、マグネシアなどの金属酸化物、ナイロン、PE、ポリスチレン(PS)、PP、ポリエステル、アクリル樹脂のプラスチック等を用いることができる。また、これらの材料から複数種類が選択され、異なる材料からなる複数の粒子が混合されて用いられてもよい。

【0045】

フッ素樹脂はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、EFEFなどがこのましい。

10

【0046】

シリコーンは球状シリコーンゴムパウダーの表面をシリコーンレジンで被覆した粉末、または、ジメチルポリシロキサンを架橋した構造を持つシリコーンゴムの粉末、または( $RSiO_{3/2}$ )<sub>n</sub>で表される架橋構造を持つポリオルガノシルセスキオキサン硬化物の粉末が好ましい。

【0047】

アクリル粒子はポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸エステル、架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリメタクリル酸ブチル、架橋ポリアクリル酸エステルであることが好ましい。

【0048】

アンカーコート層に含まれる組成粒子のサイズとしては、平均粒子径が1マイクロメートル( $\mu\text{m}$ )以上100 $\mu\text{m}$ 以下であることが良く、10 $\mu\text{m}$ 以上50 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。平均粒子径が1 $\mu\text{m}$ より小さいと、凹凸層の表面に十分な大きさ凹凸を付与することが困難となる。

20

【0049】

また、平均粒子径が100 $\mu\text{m}$ より大きいと、高密度で凹凸を付与させることが困難になり、撥水機能を向上させることができない上に、大きく突出した混合粒子が、摩擦などの外部応力によって脱落しやすくなる。

【0050】

アンカーコート層中の熱可塑性樹脂だけの組成粒子が存在しない部分の厚みは0.1 $\mu\text{m}$ 以上5 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましい。0.1 $\mu\text{m}$ 以下だと基材との密着性、及びヒートシール層との密着性が損なわれる恐れがあり、また、5 $\mu\text{m}$ 以上だと凹凸を形成する粒子を埋めてしまい、十分な凹凸構造による撥水機能がそこなわれる恐れがある。

30

【0051】

アンカーコート層の組成粒子が凹凸構造を効果的に有するためには、アンカーコート層組成粒子がない部分の厚み、ヒートシール層の厚み、撥水層の厚みの合計に対して、組成粒子の平均粒径がそれより大きくなれば良く、好ましくはアンカーコート層の組成粒子がない部分の厚み、ヒートシール層の厚み、撥水層の厚みの合計に対して1.5倍以上の平均粒子径であることが好ましい。1.5倍未満の場合、十分な凹凸構造による撥水機能が損なわれる。また、ヒートシール対象物にさざりにくくなる。

40

【0052】

また、撥水層表面の表面粗さRz(JIS B0601 1994年)が5 $\mu\text{m}$ 以上の凹凸を有するようにすることで、より撥水効果が安定的に発揮される。

【0053】

アンカーコート層に含まれる組成粒子は、充填時などのヒートシールするときの条件、ヒートシール対象物、例えば容器などの材質によって、選定することが望ましい。特にヒートシールにより組成粒子がヒートシール対象物へ刺さりこむためには、ヒートシール温度よりも軟化点が高く、ヒートシール対象物の少なくとも表面の軟化点よりも高いことが好ましい。

【0054】

50

アンカーコート層の形成方法については特に制限はないが、例えば、熱硬化性樹脂に組成粒子を混合した材料を基材上に塗布し、加熱して熱硬化性樹脂を硬化させることにより形成することができる。熱硬化性樹脂の量と組成粒子の径との関係によっては、組成粒子の一部が熱硬化性樹脂から露出することもあるが、いずれの混合粒子も基材側の下方は、熱硬化性樹脂に支持されて、基材上に十分な強度をもって保持される。

【0055】

なお、本発明において、平均粒子径は個々の粒子を球状粒子に換算した平均径を指しコールター法もしくはレーザー散乱法により測定されるものと定義する。また、JIS B 0601の内容は、年によって若干異なるため、本発明では1994年のものに従う。

【0056】

ヒートシール層としては、ヒートシールニスやホットメルト剤であっても良く、使用される形態、ヒートシール対象物の材質、充填条件、ヒートシール強度や開封強度の要求品質などによって適宜選択することができる。溶剤に溶解してコーティングするヒートシールニスを用いる場合は、成分としてポリアクリレート樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン樹脂、スチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合及びそれらの混合材料を用いる。

【0057】

ホットメルトを用いる場合は、ポリアクリレート樹脂、EVA樹脂、塩酢ビ樹脂、エチレン樹脂、ポリエステル樹脂、変性ポリオレフィン等が使用できる。尚、変性ポリオレフィン、不飽和カルボン酸またはその無水物で変性されたポリオレフィンであれば、より高い接着性が得られるため好ましく、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン等を用いることができる。

【0058】

また、熱接着性ポリオレフィン樹脂を用いても良く、その場合は、低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)、ポリプロピレン樹脂(PP)、エチレンメタクリル酸共重合樹脂(EMAA)、エチレンアクリル酸共重合樹脂(EAA)、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)、アイオノマー樹脂(IO)、エチレンメチルアクリレート共重合樹脂(EMA)、エチレンエチルアクリレート共重合樹脂(EEA)、エチレンブチルアクリレート共重合樹脂(EBA)等、及びそれらの混合成分を使用できる。

【0059】

ヒートシール層の厚みは0.1μm以上50μm以下の範囲内であることが好ましい。0.1μm以下だと十分なヒートシール強度が得られない。また、10μm以上だと熱硬化性樹脂と粒子からなるアンカーコート層が構成する凹凸構造を埋めてしまい、十分な凹凸構造による撥水機能が再現できなくなってしまう。

【0060】

撥水層は、少なくとも疎水性粒子と無機バインダーの役割を果たす無機酸化物とを含んで構成されているのが好ましい。疎水性粒子は、無機酸化物であることが好ましく、シリカ、アルミナ、マグネシア、酸化チタンなどの各種無機酸化物を用いることができる。中でも、無機バインダーとの密着性を上げるためにはシリカが好ましく、燃焼法、アーク法などの乾式製法や沈殿法、ゲル法などの湿式製法から得られる合成シリカ、または天然シリカでも構わない。

【0061】

疎水性粒子の表面には疎水化処理が施されており、撥水機能が付与されているのが好ましい。疎水化処理方法については、乾式法、湿式法など各種の処理が可能であるが、微粒子全面を処理するためには、CVD法、プラズマ法等による乾式処理を施すのが好ましく、疎水性官能基がジメチルシリル(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(O-R)<sub>2</sub>(ただし、RはC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(ただしm=1~3)、トリメチルシリル(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO-R(ただし、RはC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>(ただしm=1~3)、ジメチルポリシロキサン(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Si

10

20

30

40

50

- O - Si ( O - R )<sub>3</sub> (ただし、RはC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> (ただしm = 1 ~ 3) )、ジメチルシロキサン、アミノアルキルシリル、アルキルシリル、メタクリルシリルの何れかであればよい。これらの官能基を生成することで、臨界表面張力 ( 表面エネルギー ) を小さくして撥水性が向上する。

【 0 0 6 2 】

撥水層が疎水性粒子の凝集体で形成されている場合、疎水化処理は少なくとも凝集体の表面を処理していればよく、凝集体の内部が親水性であっても構わない。つまり、凝集体の表面に存在しない凝集体内部の個々の一次粒子は、表面が疎水処理されていいなく、親水性であってもよい。乾式製法の酸化物微粒子であれば、ナノレベルの凝集体で疎水処理できる。

10

【 0 0 6 3 】

疎水性粒子の平均粒子径は、アンカーコート層の粒子よりも小さく、5ナノメートル ( nm ) 以上10 μm以下であれば表面により均一に分布しやすく、好ましい。平均粒子径のバラツキには特に制限はないが、大小様々な径の粒子が存在することで、フラクタル構造を形成しやすい。平均粒径は、疎水性粒子が凝集した状態の粒径を言い、コールター法、動的散乱、レーザー散乱法にて測定できる。

【 0 0 6 4 】

無機バインダーとしては、金属アルコキシドを用いるのが好ましい。金属アルコキシドとは、テトラエチルオルソシリケート ( Si ( OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> )<sub>4</sub> ) ( TEOS )、トリイソプロピルアルミニウム ( Al ( OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> )<sub>3</sub> )、など一般式M ( OR )<sub>n</sub> (ただし、MはSi, Ti, Al, Zrなどの金属、RはCH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>などのC<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub> ( m = 1 ~ 3 ) で表されるアルキル基、nは1から4の自然数) で表せるものである。その中でもMがSi, Al, Tiである金属アルコキシドの特性が優れている。これ以外に、無機バインダー層の凝集力、無機バインダー層と隣接する層との密着性を高めるために、無機バインダー層内にシランカップリング剤を入れたり、また、無機バインダーの反応をコントロールするために触媒などを使用しても構わない。シランカップリング剤の官能基としてビニル、エポキシ、スチリル、メタクリル、アクリル、アミノ、ウレイド、メルカプト、スルフィド、イソシアネートのうちのいずれか1つを持つものが好ましい。

20

【 0 0 6 5 】

撥水層は、金属アルコキシドあるいは金属アルコキシドとシランカップリング剤の混合物を直接あるいはあらかじめ加水分解反応させたものを疎水性粒子と混合して複合物溶液を作成するのが好ましく、例えば、この複合物溶液を用いて熱可塑性樹脂層上にコーティングを施すことにより形成できる。

30

【 0 0 6 6 】

コーティングを施す際の塗布方法は、ロールコート、ダイレクトグラビアコート、リバーズグラビアコート、バーコート、キスリバーコート、ダイコート、ドクターブレードコート、刷毛塗り、ディップコート、スプレーコート、スピコート等公知の各種方法を適宜選択して用いることができる。

【 0 0 6 7 】

複合物溶液における疎水性粒子と無機バインダーに含まれる金属酸化物との重量比率は、5 : 95 ~ 95 : 5であることが好ましい。疎水性粒子の重量比が5%より低いと、疎水性表面が最表面を覆う面積が小さくなり、十分な撥水性能が出せない。また、95%以上だと疎水性粒子がバインダーと結合することなく最表面に出てくるために、摩擦や振動などの外部応力によって疎水性粒子が脱落し、撥水性能が損なわれやすい。

40

【 0 0 6 8 】

撥水層の膜厚は0.1 μm以上10 μm以下の範囲内であることが好ましい。0.1 μm以下だと疎水性粒子が最表面に現れる量が少なくなり、撥水性が低下する。また、10ミクロン以上だと撥水機能層が厚くなりすぎて熱シール時にシール阻害を起こしやすく、十分に密閉ができない。また、アンカーコート層によってもたらされる凹凸を相殺してしまい、十分な撥水機能を発現できない場合がある。

50



## 【0069】

撥水層は、積層体の平面視（厚さ方向に見た状態）において、ヒートシール層の30%以上、より好ましくは70%以上を覆うように設けられるのが好ましい。被覆面積比が30%未満だと、内容物が非撥水表面と接触する面積が大きくなり、十分な撥水性能を發揮することができない。また、容器本体に対してヒートシールにより接着する等により、内容物と接触しないことが予め明らかである部位等には撥水機能層が設けられなくてもよい。

## 【0070】

以上説明したように、本実施形態の積層体によれば、内容物に対向する基材の一方の面（以下、「対向面」と称することがある。）に凹凸構造を持つアンカーコート層が設けられ、さらに凹凸構造を持つアンカーコート層上にヒートシール層および撥水層が設けられている。アンカーコート層には組成粒子が含まれているため、撥水層の表面の表面粗さRzは5μm以上の凹凸が形成される。したがって、アンカーコート層による撥水効果と撥水層による撥水効果があいまって、対向面に高い撥水性を実現することができる。

10

## 【0071】

また、組成粒子は、アンカーコート層中の熱硬化性樹脂などの樹脂により基材に支持されているため、積層体に対してヒートシール処理が行われてヒートシール層が軟化したときも、ヒートシール層内で熱可塑性樹脂が厚さ方向に移動することは殆どない。したがって、組成粒子が熱可塑性樹脂に埋もれて相対的に大きい凹凸が損なわれたり、組成粒子が蓋材から脱落したりする等の不具合の発生を好適に抑制して、ヒートシール処理の前後においても安定した撥水性能を發揮することができる。さらに、ヒートシール処理以外の、例えば搬送等の各種工程において外部から作用する応力等に対しても、組成粒子の脱落を好適に防止することができる。

20

## 【0072】

さらに、組成粒子が熱硬化性樹脂などにより支持されているため、アンカーコート層上にヒートシール層を形成する際、組成粒子と熱可塑性樹脂の比重の値が近似している場合等でも、組成粒子がヒートシール層の上方に移動して組成粒子の一部がヒートシール層から露出することがない。したがって、撥水層は、必ず、ヒートシール層と接触するため、確実にヒートシール層と接合され、撥水層の疎水性粒子が脱落しにくい構成とすることができる。

30

## 【0073】

図2に示すように、ヒートシール対象物として容器本体を用いて積層体50を蓋材として使用する場合、ヒートシールにより容器本体60に対して接合し、容器本体の内部空間を密閉すると、カップ状などの包装容器が完成する。

## 【0074】

容器本体の材質には特に制限はなく、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレンなどのプラスチック容器や、紙やプラスチックフィルムを貼り合せたや複合容器等を用いることができる。また、積層体においてヒートシールされる部位に、撥水層が存在していても問題ない。この場合は、ヒートシール工程において、容器本体と接合される部位の撥水層はヒートシール時のシールバーなどにより亀裂が生じ、当該亀裂からヒートシール層の一部、または容器本体の樹脂の一部が亀裂部を通り積層体と容器本体とが接合される。

40

## 【0075】

また、図3に示すように、アンカーコート層に施された粒子がヒートシールによりヒートシール対象物である容器に刺さりこみ、投錨効果による物理的なシール性も発現するため、シール性に問題はない。

## 【0076】

本発明の積層体について、実施例および比較例を用いてさらに説明する。なお、以下の各実施例は、あくまでも本発明の構成の例示であり、これにより本発明の技術的範囲は何ら限定されるものではない。

## 【実施例】

50

【0077】

<実施例1>

基材層として坪量79.1g/m<sup>2</sup>のカタアート紙のコート層と反対側と、厚み12μmのポリエチレンテレフタレート(以下PET)にアルミニウム蒸着を施した蒸着フィルム(以下VMPET)のアルミニウム蒸着面をドライラミネート法で貼り合せた。

【0078】

VMPETのPET層上に、グラビア法により、酢酸エチルに溶解した2液硬化型のポリエステル系樹脂の主剤とイソシアネート硬化剤からなる熱硬化性樹脂にアクリル樹脂からなる平均粒子径20μmの粒子を、熱硬化性樹脂10重量部に対して組成粒子10重量部の比率で分散して調整したコート剤を塗布し、乾燥後の熱硬化性樹脂部分のみの厚さにして2μm塗布してアンカーコート層を得た。

10

【0079】

凹凸構造をしたアンカーコート層上にグラビアコートによってアクリル系のヒートシール性のある熱可塑性樹脂を、乾燥後膜厚にして2μm塗布し、熱可塑性樹脂を主成分とするヒートシール層を形成した。

【0080】

次に、表面にジメチルポリシロキサン処理を行った平均一次粒子径20nmの疎水性シリカ微粒子をメタノールに分散した溶液と、テトラエトキシシラン(TEOS)を加水分解反応させて作製したシリカゾル溶液からなるシリカゾルバインダーを混合し、作製した撥水コート剤を、ヒートシール層上に塗布し、乾燥後の厚みが1μmの厚さで全面塗布して撥水層を形成し、実施例1の積層体を作製した。これにより、アンカーコート層の厚みとヒートシール層の厚みと撥水層の厚みの合計に対してアクリル粒子径が1.5倍以上となる。

20

【0081】

得られた積層体に対して、以下の試験を行い、その性能を評価した。

【0082】

a. 撥水性試験

(A)積層体の撥水層面に、5マイクロリットルの純水を静置して接触角を測定し、下記の基準にて評価。

【0083】

接触角 140° < :  
接触角 110 ~ 140° :  
接触角 < 110° : x

30

以上。

【0084】

(B)積層体の撥水層面に、ヨーグルト(ダノンBIOヨーグルト/プレーン加糖)を2ミリリットル滴下し、傾けてヨーグルトのはじき性を目視にて確認し、下記の基準にて評価。

【0085】

付着しない :  
部分的に付着する :  
付着する : x

40

以上。

【0086】

b. ヒートシール性

(A)積層体の撥水層面とポリスチレンシートを210、0.2MPa、1.5秒の条件でヒートシールを行い、引張試験法により15mm幅の試験片のヒートシール強度を測定し、下記の基準で評価。

【0087】

10N < :

50

5 ~ 10 N :  
 < 5 N : x

以上。

【0088】

(B) 上記(A)の条件でヒートシールを行い、積層体とポリスチレンシートがヒートシールされている断面を出し、光学顕微鏡で50~100倍の倍率にて、アンカーコート層中の粒子が容器の刺さり込んでいるのか目視で確認。

【0089】

刺さり込んでいる :  
 刺さり込んでいない : x

10

以上。

【0090】

c. 耐摩耗試験

学振試験機(JIS K 5701-1に準拠)を用い、SUS製の200g荷重の摩擦子を積層体の撥水層面に乗せ、100往復し、積層体の表面状態を光学顕微鏡で約20倍に拡大して、アンカーコート層中の粒子の脱落を観察。

【0091】

<実施例2>

アンカーコート層に含まれるアクリル樹脂からなる粒子の平均粒子径を5 μmとした以外は実施例1と同様に積層体を得た。

20

【0092】

<実施例3>

アンカーコート層に含まれるアクリル樹脂からなる粒子の平均粒子径を50 μmとした以外は実施例1と同様に積層体を得た。

【0093】

<実施例4>

アンカーコート層に含まれるアクリル樹脂からなる粒子の平均粒子径を80 μmとした以外は実施例1と同様に積層体を得た。

【0094】

<実施例5>

アンカーコート層の樹脂成分を酢酸エチルに溶解した2液硬化型のポリウレタン系樹脂の主剤とイソシアネート硬化剤からなる熱硬化性樹脂にした以外は、実施例1と同様に積層体を得た。

30

【0095】

<実施例6>

アンカーコート層に含まれる粒子成分をナイロン樹脂とした以外は実施例1と同様に積層体を得た。

【0096】

<実施例7>

撥水層の撥水コート剤に使用するシリカゾル溶液がトリイソプロピルアルミニウム(TIPA)を加水分解反応させて作製した以外は実施例1と同様に作成した。

40

【0097】

<実施例8>

撥水層の撥水コート剤に使用する疎水性シリカ微粒子の母体となる粒子成分が酸化マグネシウム(MgO)を使用した以外は実施例1と同様に作成した。

【0098】

<実施例9>

撥水層の撥水コート剤に使用する疎水性シリカ微粒子の表面処理がトリメチルシリル処理である以外は実施例1と同様に作成した。

【0099】

50

## &lt; 実施例 10 &gt;

撥水層の撥水コート剤に使用する疎水性シリカ微粒子の平均一次粒子径が 8 nm である以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 0 】

## &lt; 実施例 11 &gt;

撥水層の撥水コート剤に使用する疎水性シリカ微粒子の平均一次粒子径が 100 nm である以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 1 】

## &lt; 実施例 12 &gt;

撥水層の撥水コート剤に使用する疎水性シリカ微粒子の平均一次粒子径が 500 nm である以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 2 】

## &lt; 実施例 13 &gt;

撥水層の撥水コート剤に使用する疎水性シリカ微粒子の平均一次粒子径が 1000 nm である以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 3 】

## &lt; 実施例 14 &gt;

アンカーコート層に使用する樹脂成分が酢酸エチルに溶解したアクリル系樹脂を主成分とした熱可塑性樹脂であること以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 4 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

アンカーコート層のコート液にアクリル樹脂からなる平均粒子径 20 μm の組成粒子を使用せず、凹凸構造をしていないアンカーコート層とした以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 5 】

## &lt; 比較例 2 &gt;

アンカーコート層のコート液に使用するアクリル樹脂からなる組成粒子の平均粒子径が 0.8 μm である以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 6 】

## &lt; 比較例 3 &gt;

アンカーコート層のコート液に使用するアクリル樹脂からなる組成粒子の平均粒子径が 120 μm である以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 7 】

## &lt; 比較例 4 &gt;

アンカーコート層のコート液にアクリル樹脂からなる平均粒子径 20 μm の組成粒子を使用せず、凹凸構造をしていないアンカーコート層とし、また、撥水コート剤にアクリル樹脂からなる平均粒子径 20 μm の粒子を追加混合し、ヒートシール層に凹凸構造を付した以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 8 】

## &lt; 比較例 5 &gt;

撥水層の撥水コート剤に使用するシリカ微粒子が疎水処理せず（未処理）親水性である以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 0 9 】

## &lt; 比較例 6 &gt;

撥水層の撥水コート剤に使用するシリカゾル溶液が、酢酸エチルの溶解したポリエステル系樹脂溶液とした以外は実施例 1 と同様に作成した。

## 【 0 1 1 0 】

## &lt; 比較例 7 &gt;

アンカーコート層のアクリル樹脂からなる粒子のない部分の厚みが 4 μm であり、ハードコート層の厚みが 10 μm であり、撥水層の厚みが 3 μm である以外は実施例 1 と同様に作成した。

10

20

30

40

50

に作成した。この結果、アンカーコート層の組成粒子がない部分の厚みとヒートシール層の厚みと撥水層の厚みの合計に対してアンカーコート層に含まれるアクリル樹脂からなる粒子の平均粒子径が1.15倍となった。

【0111】

表1より、実施例1乃至14にて作製した積層体は、比較例1乃至7で作成した積層体と比較して、撥水性、ヒートシール性、耐摩耗性の全ての項目で問題がなく、蓋材などの包装材料として問題なく使用でき、且つ、非付着性効果を効果を発揮していることが確認できた。

【0112】

本発明によれば、積層体に非付着層を設けることにより、包装袋または蓋材などの包装材料に内容物が付着・残留することがなく、内容物を無駄なく使える積層体を提供することができる。

【0113】

【表 1】

	アンカーコート(HC)層				ヒートシール(HS)層				撥水層				評価					
	樹脂		粒子		樹脂		成分		バインダー		疎水性粒子		撥水性		ヒートシール性		耐磨耗性	
	タイプ	成分	平均粒径 (μm)	固厚比 (注1)	タイプ	成分	成分	平均粒径 (μm)	組成	組成	平均粒径 (nm)	水接触角 (°)	評価	ヨークルト はじき性	HS強度 (N)	評価	AC粒子脱離効果	AC粒子脱離
実施例1	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例2	熱硬化性	ポリエステル系	5	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例3	熱硬化性	ポリエステル系	50	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例4	熱硬化性	ポリエステル系	80	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例5	熱硬化性	ポリウレタン系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例6	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例7	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例8	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例9	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	MgO	20	150<	○	10<	○	○	○	
実施例10	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	8	150<	○	10<	○	○	○	
実施例11	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	100	150<	○	10<	○	○	○	
実施例12	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	500	150<	○	10<	○	○	○	
実施例13	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	1000	150<	○	10<	○	○	○	
実施例14	熱可塑性	アクリル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	△	
比較例1	熱硬化性	ポリエステル系	なし		熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	130	△	6	△	×	—	
比較例2	熱硬化性	ポリエステル系	0.8	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	135	△	6	△	×	○	
比較例3	熱硬化性	ポリエステル系	120	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	135	△	9	△	○	×	
比較例4	熱硬化性	ポリエステル系	なし		熱可塑性	アクリル系	アクリル系	20	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	○	×	
比較例5	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	未処理	20	80<	×	×	×	○	
比較例6	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5<	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	ポリエステル系	SiO <sub>2</sub>	20	80<	×	×	×	×	○	
比較例7	熱硬化性	ポリエステル系	20	1.5>	熱可塑性	アクリル系	なし	なし	加水分解TEOS	SiO <sub>2</sub>	20	150<	○	10<	○	×	○	

(注1)アンカーコート層とハードコート層と撥水層の総厚との比

TEOS      テトラエチルオルソシリケート  
TIPA      トリイソプロピルアルミニウム  
DMPS      ジメチルポリシロキサン  
TMS      トリメチルシリル

水の接触角  
ヨークルトはじき性  
HS(ヒートシール)強度  
AC(アンカーコート)粒子投離効果  
AC(アンカーコート)粒子脱離

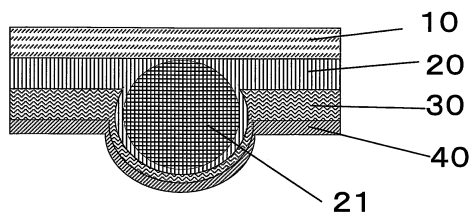
○:140°<, △:110°~140°, ×:<110°  
○:付着なし, △:部分的に付着あり, ×:付着する  
○:10N<, △:5~10N, ×:<5N  
○:容器に刺さりこむ, ×:容器への刺さりこみなし  
○:脱離あり, △:一部脱離, ×:脱離なし

【符号の説明】

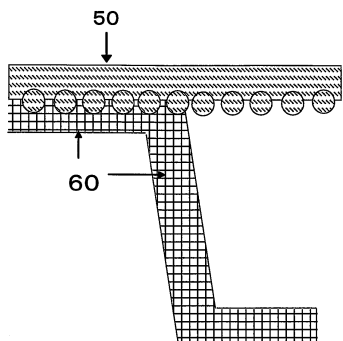
【 0 1 1 4 】

- 10 基材
- 20 アンカーコート層
- 21 組成粒子
- 30 ヒートシール層
- 40 撥水層
- 50 積層体
- 60 容器本体

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2009-241943(JP,A)  
特開2002-002766(JP,A)  
特開2015-034038(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00-43/00  
B65D 77/20  
B65D 65/40