

(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2006-56092

(P2006-56092A)

(43) 公開日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B</b> 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A	3 E 0 8 6
<b>B 6 5 D</b> 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 A	4 F 1 0 0
<b>C 2 3 C</b> 14/08 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 D	4 K 0 2 9
	C 2 3 C 14/08 A	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2004-239156 (P2004-239156)	(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16年8月19日(2004.8.19)	(72) 発明者	福上 美季 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 浩 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		(72) 発明者	石井 敏也 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)	3E086 AD01 BA04 BA15 BA29 BA40 BB01 BB90 CA03 CA28 CA31 DA01
			最終頁に続く

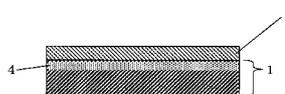
(54) 【発明の名称】 強密着蒸着フィルムおよびそれを用いたレトルト用包装材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 食品やレトルト食品の分野、あるいは医薬品、電子部材等の非食品分野等の包装において広範に用いられ、特に層間の密着性が強固で、レトルト殺菌等の加熱殺菌等が施されたとしてもデラミネーションが発生し難く、当初のガスバリア性が低下し難いようにしたことを特徴とする、強密着蒸着フィルムおよびそれを用いたレトルト用包装材料を提供する。

【解決手段】 プラスチック材料からなる基材の少なくとも一方の面にプラズマを利用したリアクティブイオンエッチング ( R I E ) による前処理によって設けられているプラズマ前処理層上に、一般式  $A 1 0 x$  で表され、 $X$  が  $1.5 \sim 1.7$  の範囲である酸化アルミニウムからなる酸化アルミニウム蒸着層を設ける。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

プラスチック材料からなる基材の少なくとも一方の面にプラズマを利用したリアクティブイオンエッチング ( R I E ) による前処理を施すことによって設けられているプラズマ前処理層上に、一般式  $AlO_x$  で表され、 $x$  が 1.5 ~ 1.7 の範囲である酸化アルミニウムからなる酸化アルミニウム蒸着層が少なくとも設けられていることを特徴とする強密着蒸着フィルム。

## 【請求項 2】

前記酸化アルミニウム蒸着層の厚さが 5 ~ 100 nm であることを特徴とする請求項 1 記載の強密着蒸着フィルム。

10

## 【請求項 3】

前記プラスチック材料がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、セルロース、トリアセチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリウレタン類の少なくとも一種以上を成分に持っているか、あるいは共重合成分に持っていることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の強密着蒸着フィルム。

## 【請求項 4】

前記ポリエステル類がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレートおよびそれらの共重合体のいずれかであることを特徴とする、請求項 3 に記載の強密着蒸着フィルム。

20

## 【請求項 5】

前記酸化アルミニウム蒸着層の上に水酸基含有高分子化合物、金属アルコキシドおよび/またはその加水分解物および/またはその重合物の少なくとも 1 種類以上を成分に持っている材料からなるガスバリア性被膜層が設けられていることを特徴とする、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の強密着蒸着フィルム。

## 【請求項 6】

前記水酸基含有高分子化合物が、ポリビニルアルコールまたはポリ ( ビニルアルコール - c o - エチレン )、セルロース、デンプンの少なくとも 1 種類以上を成分に持っていることを特徴とする、請求項 5 記載の強密着蒸着フィルム。

## 【請求項 7】

前記金属アルコキシドが、テトラエトキシシランまたはトリイソプロポキシアルミニウム或いはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項 5 記載の強密着蒸着フィルム。

30

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の強密着蒸着フィルムにより構成されていることを特徴とするレトルト用包装材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、透明性を有する蒸着フィルムおよびそれを用いたレトルト用包装材料に関する。さらに詳しくは、食品やレトルト食品分野、あるいは医薬品、電子部材等の非食品分野等の包装において広範に用いられ、特に層間の密着性が強固で、レトルト殺菌等の加熱殺菌等が施されたとしてもデラミネーションが発生し難く、当初のガスバリア性が低下し難いようにしたことを特徴とする、強密着蒸着フィルムおよびそれを用いたレトルト用包装材料に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、食品や非食品および医薬品等の包装に用いられる包装材料は、内容物の変質を抑制してそれらの機能や性質を保持するため、そこを透過する酸素、水蒸気、あるいは内容物を変質させるその他の気体による影響を防止する機能を有している必要があり、これらの気体を遮断するガスバリア性を備えていることが求められている。そのため従来から、

50

温度や湿度等による影響が少ないアルミニウム等の金属箔をガスバリア層として用いた包装材料が一般的に用いられてきた。

【0003】

ところが、アルミニウム等の金属箔を用いた包装材料は、温度や湿度等の影響を受けにくく、高度なガスバリア性を有するが、そこを介して内容物の状態を確認することができない、使用後の廃棄の際には不燃物として処理しなければならない、検査の際には金属探知器が使用できないなどの欠点を有し問題があった。

【0004】

そこで、これらの欠点を克服した包装材料として、例えば特許文献1、2等に記載されているような、高分子フィルム上に真空蒸着法やスパッタリング法等の薄膜形成手段により酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機酸化物からなる蒸着層を透明な基材上に形成した蒸着フィルムが開発されている。これらの蒸着フィルムは、透明性および酸素、水蒸気等に対するガスバリア性を有していることが知られ、金属箔等では得ることのできない透明性とガスバリア性を共に有する包装材料として好適とされている。

10

【0005】

しかしながら、このような従来 of 包装材料は、その基材と蒸着層との密着性が弱いため、ボイル、レトルト処理などの加熱殺菌処理を行うとデラミネーションを引き起こし易いという欠点があった。さらに、デラミネーションが起こることによって、ガスバリア性が低下するという問題もあった。

【0006】

この問題を解決するため、プラスチックの基材上にプラズマによる前処理を施すことにより、その上に成膜する金属酸化物の蒸着層との密着性を改善するという提案が従来からなされている（例えば、特許文献3参照。）

20

しかし、特許文献3に示されているように、インラインでのプラズマ処理は、プラズマ発生のための電圧を印加する電極を基材のあるドラム側でなく、反対側に設置した装置で行っている。この装置の場合、基材はアノード側に設置されることになるため、高い自己バイアスは得られず、結果として高い処理効果を発揮できないという問題点があった。

【0007】

高い自己バイアスを得るために、直流放電方式を用いることも出来るが、この方法で高いバイアスの電圧を得ようとすると、プラズマのモードをグローからアークへと変化する必要があるため、大きな面積の基材上に均一な処理を行うことは出来なくなってしまう。

30

【0008】

このような状況に対処するため、基材面にプラズマを利用したリアクティブイオンエッチング(RIE)による前処理を施した後に無機酸化物を蒸着するという方法が提案されている。

【特許文献1】米国特許第3442686号明細書

【特許文献2】特公昭63-28017号公報

【特許文献3】特開平11-262970号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0009】

しかしながら、上記のような方法にて無機酸化物からなる蒸着層を設けてなる蒸着フィルムを作成した場合においても、その蒸着フィルムに対してレトルト殺菌処理を施した後は、酸素透過度や水蒸気透過度をハイバリアな状態に保つことは困難である。また、基材と無機酸化物の蒸着層との密着性も改善はされるものの、未だ十分満足し得るほどの物性ではない。

【0010】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のプラスチック材料からなる基材上に酸化アルミニウムからなる蒸着層を設けてなる蒸着フィルムに注目し、基材面にプラズマを利用したリアクティブイオンエッチ

50

ングにより前処理を施すと共に、そのプラズマ前処理層上に特定の酸化アルミニウム蒸着層を設けることにより、基材と酸化アルミニウム蒸着層の密着性を一段と向上させ、特にレトルトなどの加熱殺菌を行ってもデラミネーションが発生せず、当初のガスバリア性を維持し得るようにした、強密着蒸着フィルムおよびそれを用いたレトルト用包装材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決するためになされ、請求項1記載の発明は、プラスチック材料からなる基材の少なくとも一方の面にプラズマを利用したリアクティブイオンエッチング(RIE)による前処理を施すことによって設けられているプラズマ前処理層上に、一般式 $AlO_x$ で表され、 $x$ が1.5~1.7の範囲である酸化アルミニウムからなる酸化アルミニウム蒸着層が設けられていることを特徴とする強密着蒸着フィルムである。

10

【0012】

また、請求項2記載の発明は、請求項1記載の強密着蒸着フィルムにおいて、前記酸化アルミニウム蒸着層が厚さ5~100nmであることを特徴とする。

【0013】

さらにまた、請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の強密着蒸着フィルムにおいて、前記プラスチック材料がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド類、ポリエステル類、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、セルロース、トリアセチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリウレタン類の少なくとも一種以上を成分に持っているか、あるいは共重合成分に持っていることを特徴とする。

20

【0014】

さらにまた、請求項4記載の発明は、請求項3記載の強密着蒸着フィルムにおいて、前記ポリエステル類がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレートおよびそれらの共重合体のいずれかであることを特徴とする。

【0015】

さらにまた、請求項5記載の発明は、請求項1乃至4のいずれかに記載の強密着蒸着フィルムにおいて、前記酸化アルミニウム蒸着層の上に水酸基含有高分子化合物、金属アルコキシドおよび/またはその加水分解物および/またはその重合物の少なくとも1種類以上を成分に持っている材料からなるガスバリア性被膜層が設けられていることを特徴とする。

30

【0016】

さらにまた、請求項6記載の発明は、請求項5記載の強密着蒸着フィルムにおいて、前記水酸基含有高分子化合物が、ポリビニルアルコールまたはポリ(ビニルアルコール-co-エチレン)、セルロース、デンプンの少なくとも1種類以上を成分に持つことを特徴とする。

【0017】

さらにまた、請求項7記載の発明は、請求項5記載の強密着蒸着フィルムにおいて、前記金属アルコキシドが、テトラエトキシシランまたはトリイソプロポキシアルミニウム或いはそれらの混合物であることを特徴とする。

40

【0018】

さらにまた、請求項8記載の発明は、請求項1乃至7のいずれか1項に記載の強密着蒸着フィルムにより構成されていることを特徴とするレトルト用包装材料である。

【発明の効果】

【0019】

本発明の強密着蒸着フィルムとそれを用いたレトルト用包装材料は、プラスチック材料からなる基材の少なくとも一方の面に、プラズマを利用したリアクティブイオンエッチング(RIE)による前処理を施し、その上に、一般式 $AlO_x$ で表され、 $x$ が1.5~1

50

． 7 の範囲である酸化アルミニウムからなる蒸着層が設けられているので、基材と酸化アルミニウムからなる蒸着層との密着性が極めて強固であると共に、極めて良好なガスバリア性を奏する。さらに、これらにレトルト処理等の加熱殺菌処理を行った場合においても、ハイバリア性を保持し、デラミネーションなどが発生しない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に、本発明をその実施形態に沿って図面を参照しながら詳細に説明する。

【0021】

図1は、本発明の強密着蒸着フィルムの断面の構成を示す説明図である。この強密着蒸着フィルムは、図面からも明らかなように、プラスチック材料からなる基材1の表面上に、酸化アルミニウムからなる酸化アルミニウム蒸着層2が順次積層されてなるものである。

10

【0022】

上述した基材1はプラスチック材料からなり、その上に形成される酸化アルミニウム蒸着層2の透明性を生かすために可能であれば透明なフィルム状の基材であることが好ましい。基材の例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリエチレンナフタレート(PEN)等からなる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からなるポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアクリルニトリルフィルム、ポリイミドフィルム等が挙げられる。そして、これらのフィルムは、延伸、未延伸のどちらでもよいが、機械的強度や寸法安定性を有するものがよい。この中で、二軸方向に任意に延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムやポリアミドフィルムが好ましく用いられる。またこの基材中には、周知の種々の添加剤や安定剤、例えば帯電防止剤、紫外線防止剤、可塑剤、滑剤等を混練しておいてもよい。また、基材の酸化アルミニウム蒸着層が設けられる面とは反対側の表面には、前記各薬剤からなる薄膜を成膜しておいてもよい。

20

【0023】

基材1の厚さは特に制限を受けるものではなく、後で詳述する酸化アルミニウム蒸着層2やガスバリア性被膜層3、あるいはプライマー層などを形成する場合の加工性を考慮すると、実用的には3～200μmの範囲が好ましく、特に6～30μmとすることが好ましい。また包装材料としての適性を考慮して、その構成は単層であっても、異なる性質のフィルムを何層かに積層した複層構成のものであってもよい。

30

【0024】

図1に示す強密着蒸着フィルムは、この基材1と酸化アルミニウム蒸着層2との密着を強固にするため、基材1の表面にプラズマを利用したリアクティブイオンエッチング(RIE)による前処理が施され、プラズマ前処理層4が形成してある。このRIEによる処理を行うことで、発生したラジカルやイオンを利用してプラスチックからなる基材1の表面に官能基を持たせるようにする化学的効果と、表面をイオンエッチングして不純物等を飛ばしたり平滑化するといった物理的効果の2つの効果を同時に得ることが可能となる。このようなプラズマ前処理層4を形成しておくことで、その上に酸化アルミニウム蒸着層2を緻密に形成することが可能となる。

40

【0025】

その結果、基材1と酸化アルミニウム蒸着層2との密着性を強化させることができ、ガスバリア性が向上し、クラックの発生が防止できるだけでなく、レトルト殺菌などの加熱殺菌処理を行った場合においても、これらの間でデラミネーションが起こることがなくなる。

【0026】

次に酸化アルミニウム蒸着層2について、詳しく説明する。この酸化アルミニウム蒸着層2は、上述の如く、基材1のRIEによる処理を行ったプラズマ前処理層4の上に積層されており、特に一般式 $AlO_x$ で表される酸化アルミニウムのXが1.5～1.7の範囲にある酸化アルミニウムからなることを特徴とする、透明な蒸着層である。

50

## 【0027】

このXの値は酸化アルミニウム蒸着層表面のX線光電子分光法による測定(XPS測定)で計測することができる。即ち、酸化アルミニウム蒸着層をその表面から厚さの3分の2程度の深さまでArイオンエッチングにて削り取り、露出した表面部分をX線源MgK、X線出力100Wの条件にてXPS測定し、得られたアルミニウム原子と酸素原子の比率からXの値を求める。この場合、酸化アルミニウム蒸着層の表面は空気中の酸素による酸化や表面汚染などの影響により元素比が変わり、また、エッチングし過ぎると基材の影響が出てしまうため、正しい値を求めることが出来ない。従って、上述したように酸化アルミニウム蒸着層をその表面から3分の2程度の深さを削り取ってから所期の測定を行う必要がある。

10

## 【0028】

このような測定により得られた $AlO_x$ のX値が1.5以下の場合には、アルミニウムが多い状態であるので、酸化アルミニウム蒸着層に色が付いてしまって概観を損ねる。さらに、アルミニウムが過剰の状態では基材表面の官能基と酸化アルミニウムとの相互作用が起こりにくいため、基材との密着性が悪くなり好ましくない。また、 $AlO_x$ のX値が1.7以上の場合には酸素が過剰な状態であるが、このような状態の酸化アルミニウム蒸着層は硬くて脆いために伸びに対して弱く、割れが発生しやすい。そのため、例えばこのような酸化アルミニウム蒸着層を設けた蒸着フィルムで包装体を作製し、それに対してレトルト殺菌処理をしたような場合、レトルト殺菌時の熱や圧力により包装体に変形が起き易くなり、その変形に耐えられずに酸化アルミニウム蒸着層が割れ、結果としてバリア性が低下する恐れがでてくる。

20

## 【0029】

従って、基材との密着がよく、レトルト殺菌時に容器の変形が起こっても割れが起きにくい層にするために、前述の如くに、 $AlO_x$ のXの値を1.5~1.7の範囲にすることが重要である。この範囲であると、プラズマを利用したリアクティブイオンエッチング(RIE)による前処理を行った基材表面との相互作用が起こり、密着性が向上する。また、緻密な酸化アルミニウム蒸着層の上に後述の如くにガスバリア性被膜層3をさらに積層した場合、この層との密着性も向上する。これらの密着性向上の効果により、酸化アルミニウム蒸着層はさらに割れが生じにくくなり、結果としてレトルト殺菌後もハイバリア性を維持できる。

30

## 【0030】

酸化アルミニウム蒸着層2の厚さは、一般的には5~300nmの範囲内が望ましく、その値は要求される機能により適宜選択される。ただし膜厚が5nm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300nmを越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、成膜後に折り曲げられたり引っ張られたりすることにより、薄膜に亀裂を生じる恐れがあるので問題がある。より好ましくは、10~150nmの範囲内にあることである。

## 【0031】

酸化アルミニウム蒸着層2を基材1上に形成する方法としては種々在るが、真空蒸着法やスパッタリング法やイオンプレーティング法等の薄膜形成手段を用いることが可能である。但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、誘導加熱方式のいずれかの方式を用いることが好ましいが、蒸発材料の選択性の幅広さを考慮すると電子線加熱方式を用いることがより好ましい。また酸化アルミニウム蒸着層と基材の密着性及び蒸着層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て蒸着することも可能である。

40

## 【0032】

以上、本発明の強密着蒸着フィルムについて説明したが、本発明はこのような構成のものに限定されるものではなく、図2にその構成を示すように、酸化アルミニウム蒸着層2

50

2の上にさらにガスバリア性被膜層23が設けられていてもよい。

【0033】

次に、このガスバリア性被膜層23を詳細に説明する。ガスバリア性被膜層23はガスバリア性を持った被膜層であり、例えば、水溶性高分子と1種以上の金属アルコキシドまたはその加水分解物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を用いて形成される層である。コーティング剤としては、例えば水溶性高分子を水系（水或いは水/アルコール混合）溶媒で溶解させたもの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使用する。ガスバリア性被膜層23はこのような溶液を酸化アルミニウム蒸着層22上にコーティング後、加熱乾燥して形成される。コーティング剤に含まれる各成分についてさらに詳細に説明する。

10

【0034】

コーティング剤に用いられる水溶性高分子としては、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等が挙げられる。特にポリビニルアルコール（以下、PVAと略す）をコーティング剤の水溶性高分子として用いた場合にはガスバリア性が最も優れるので好ましい。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ある。PVAとしては例えば、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等を用いることができるが、これ以外のものを用いても一向に構わない。

【0035】

また、前記金属アルコキシドとしては、一般式、 $M(OR)_n$ （ $M: Si, Ti, Al, Zr$ 等の金属、 $R: CH_3, C_2H_5$ 等のアルキル基）で表せる化合物である。具体的にはテトラエトキシシラン〔 $Si(O-C_2H_5)_4$ 〕、トリイソプロポキシアルミニウム〔 $Al(O-2'-C_3H_7)_3$ 〕等が挙げられ、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。

20

【0036】

この溶液中に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、或いは分散剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤等の公知の添加剤を必要に応じて加えコーティング剤とする。

30

【0037】

コーティング剤の塗布方法としては、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、グラビア印刷法等の従来公知の方法を用いることが可能である。

【0038】

ガスバリア性被膜層23の厚さは、コーティング剤の種類や加工機や加工条件によって最適条件異なり特に限定しない。但し乾燥後の厚さが、 $0.01\mu m$ 以下の場合には、均一な塗膜が得られなく十分なガスバリア性を得られない場合があるので好ましくない。また厚さが $50\mu m$ を超える場合は膜にクラックが生じ易くなるため問題となる場合がある。好ましくは $0.01\sim 50\mu m$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは $0.1\sim 100\mu m$ の範囲にあることである。

40

【0039】

また、ガスバリア性被膜層23の上には印刷層、介在フィルム、シーラント層等を積層させ、包装材料とすることが出来る。

【0040】

介在フィルムは、例えば本発明に係る強密着蒸着フィルムを用いて袋状包装用材料を製作する場合、その破袋強度や突き刺し強度を高めるために積層して用いるもので、一般的に機械強度及び熱安定性の面から二軸延伸ナイロンフィルム、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリプロピレンフィルムの内から選ばれるフィルムが採用される。厚さは、材質や要求品質に応じて決められるが、一般的には $10\sim 30\mu m$ の範

50

囲である。

【0041】

さらにシーラント層は、例えば本発明に係る強密着蒸着フィルムを用いて袋状包装体を作製する際の接着層となるように設けられるものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体及びそれらの金属架橋物等の樹脂により形成される。また、その厚さは目的に応じて決められるが、一般的には15~200 $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0042】

また、基材の酸化アルミニウム蒸着層が設けられない面にも、必要に応じてこれらの印刷層、介在フィルム、シーラント層等を積層させることも可能である。

10

【0043】

以下に本発明の強密着蒸着フィルムおよびこれを用いたレトルト用包装材料の実施例を具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0044】

厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの未処理面に、印加電力を120W、処理時間を0.1sec、処理ガスをアルゴンガス、処理ユニット圧力を2.0Paとしてリアクティブイオンエッチング(RIE)を利用したプラズマ前処理を施した。この時、電極には周波数13.56MHzの高周波電源を用いた。

20

【0045】

次に、基材のプラズマ前処理面の上に、反応ガスを酸素とし、圧力を $2 \times 10^{-1}$ Paに設定して電子線加熱方式を用いた反応蒸着により酸化アルミニウムからなる酸化アルミ蒸着層を設けた。この時、酸化アルミニウム蒸着層が透明になるように酸素の流量を調整し、厚みが15nmとなるようにし、実施例1に係る蒸着フィルムとした。

【実施例2】

【0046】

厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの未処理面に、印加電力を250W、処理時間を0.1sec、処理ガスをアルゴン、処理ユニット圧力を2.0Paとしてリアクティブイオンエッチング(RIE)を利用したプラズマ前処理を施した。この時、電極には周波数13.56MHzの高周波電源を用いた。

30

【0047】

続いて、基材のプラズマ前処理面の上に、反応ガスを酸素とし、圧力を $2 \times 10^{-1}$ Paに設定して電子線加熱方式を用いた反応蒸着を行い、酸化アルミニウム蒸着層を成膜した。この時酸化アルミニウムの蒸着層が透明になるように酸素の流量を調整し、厚みが12nmとなるようにし、実施例2に係る強密着蒸着フィルムとした。

【実施例3】

【0048】

厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの未処理面に、反応ガスを酸素、圧力を $2 \times 10^{-1}$ Paとして電子線加熱方式を用いた反応蒸着を行い、酸化アルミニウム蒸着層を成膜した。この時酸化アルミニウムが透明になるように酸素の流量を調整し、厚みが12nmの膜を成膜して、実施例3に係る比較のための蒸着フィルムを得た。

40

【実施例4】

【0049】

厚さ12 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムの未処理面に、印加電力を250W、処理時間を0.1sec、処理ガスをアルゴンガス、処理ユニット圧力を2.0Paとしてリアクティブイオンエッチング(RIE)を利用したプラズマ前処理を施した。この時、電極には周波数13.56MHzの高周波電源を用いた。

【0050】

50

続いて、基材のプラズマ前処理面の上に、反応ガスを酸素、圧力を  $2 \times 10^{-1}$  Pa とし て電子線加熱方式を用いた反応蒸着を行い、厚みが 15 nm の酸化アルミニウム蒸着層を 成膜し、実施例 4 に係る比較のための蒸着フィルムを得た。酸化アルミニウム蒸着層はや や黒味を帯びていた。

【実施例 5】

【0051】

厚さ 12  $\mu$ m のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムの未処理面に、印加電 力を 250 W、処理時間を 0.1 sec、処理ガスをアルゴンガス、処理ユニット圧力を 2.0 Pa とし てリアクティブイオンエッチング (RIE) を利用したプラズマ前処理を 施した。この時、電極には周波数 13.56 MHz の高周波電源を用いた。

10

【0052】

この上に、反応ガスを酸素とし、圧力  $2 \times 10^{-1}$  Pa の条件にて電子線加熱方式を用い た反応蒸着を行い、厚みが 4 nm の酸化アルミニウム蒸着層を成膜して、実施例 5 に係る 比較のための蒸着フィルムを得た。

【0053】

実施例 1 ~ 5 の蒸着フィルムの酸化アルミニウム蒸着層上に、下記に示す A 液と B 液を 配合比 (wt%) で 6 / 4 の割合で混合した溶液をグラビアコート法により塗布乾燥し、 厚さ 0.4  $\mu$ m のガスバリア性被膜層を形成した。

[A 液と B 液の組成]

A 液：テトラエトキシシラン 10.4 g に塩酸 (0.1N) 89.6 g を加え、30 20 分間攪拌し加水分解させた固形分 3 wt% (SiO<sub>2</sub> 換算) の加水分解溶液。

【0054】

B 液：ポリビニルアルコールの 3 wt% 水 / イソプロピルアルコール溶液 (水 : イソ プロピルアルコール重量比で 90 : 10)。

この溶液をグラビアコート法により塗布し、乾燥させ、厚さ 0.4  $\mu$ m のガスバリア性被 膜層とした。

【0055】

さらに、二液硬化型ポリウレタン系接着剤を用いて、ドライラミネートにより、上記実 施例 1 ~ 5 のそれぞれの蒸着フィルムの酸化アルミニウム蒸着層上に、厚さが 15  $\mu$ m 延 伸ナイロンフィルムと厚さが 70  $\mu$ m の未延伸ポリプロピレンフィルムを順次積層させ、 30 実施例 1' ~ 5' に係るレトルト用包装材料を作成した。

【0056】

以下に、各実施例に係る蒸着フィルムの酸化アルミニウム蒸着層の分析方法について記 す。

[酸化アルミニウム蒸着層の分析方法]

測定に用いた X 線光電子分光装置は、日本電子株式会社製 JPS - 90 MXV であった 。この装置を使用し、X 線源としては非単色化 MgK (1253.6 eV) を使用、出 力は 100 W (10 kV - 10 mA) とし て酸化アルミニウム蒸着層の X 線光電子分光 (XPS) 測定を以下のようにして行った。

【0057】

まず初めに、酸化アルミニウム蒸着層の表面を Ar イオンにて表面から厚みの 3 分の 2 程度 の深さまでエッチングを行い、その後露出した部分の表面の XPS 測定を行った。定 量分析には 0.1 s で 2.28、Al 2 p で 0.60 の相対感度因子を用いて O / Al 比を 計算をした。同時にサファイアの XPS 測定を行い、O / Al = 1.62 という値を得た 。この値から換算して、各サンプルの AlO<sub>x</sub> の X 値を求めた。測定結果を表 1 に示す。

40

[評価 1]

また、上記レトルト用包装材料のサンプルの蒸着フィルム / 延伸ナイロン間のラミネー ト強度を、オリエンテック社テンシロン万能試験機 RTC - 1250 を用いて測定した (JIS Z 1707 準拠)。但し、測定の際に測定部位を水で湿潤させながら行った。結 果を表 2 に示す。

50

## 【評価2】

さらに、上記レトルト用包装材料のサンプルを用いて4辺をシール部とするパウチを製作し、内容物として水を充填した後、121 - 30分間のレトルト殺菌を行った。レトルト殺菌後の酸素透過度（単位： $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 、測定条件：30 - 70%RH）と、蒸着フィルム/延伸ナイロン間のラミネート強度を測定した。その結果を表2に示す。

【0058】

【表1】

	A1OxのX値
実施例1	1.62
実施例2	1.68
実施例3	1.62
実施例4	1.35
実施例5	1.55

10

【0059】

【表2】

	湿潤ラミネート強度 (N/15mm)	レトル後のラミネート強度 (N/15mm)	レトル後の酸素透過度 ( $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ )
実施例1'	5.25	4.15	1.08
実施例2'	4.38	3.78	1.24
実施例3'	0.20	0.10	6.83
実施例4'	4.14	3.35	3.52
実施例5'	3.25	2.88	5.91

20

30

表1と表1より、実施例1、2並びに実施例1'、2'の強密着蒸着フィルムとレトルト用包装材料は、比較のための実施例3~5並びに実施例3'~5'の蒸着フィルムとレトルト用包装材料に比べて密着性がよく、かつレトルト処理後のデラミネーションの発生もなく、かつ酸素に対するバリア性にも優れており、食品及びレトルト食品分野や医薬品、電子部材等の非食品分野の包装に用いられる実用範囲の広いものであることが分かった。

40

## 【図面の簡単な説明】

【0060】

【図1】本発明の強密着蒸着フィルムの断面構成の一例を示す説明図である。

【図2】本発明の強密着蒸着フィルムの断面構成の他の一例を示す説明図である。

【符号の説明】

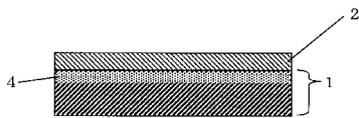
【0061】

1、21...基材

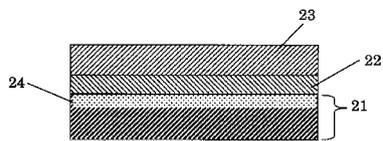
50

- 2、2 2 ... 酸化アルミニウム蒸着層
- 2 3 ... ガスバリア性被膜層
- 2 4 ... プラズマ前処理層

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA19A AH06D AJ04C AJ04D AJ06C AJ07D AK01C AK01D AK04C AK07C  
AK12C AK15C AK21C AK21D AK27C AK41C AK42C AK45C AK46C AK51C  
AK52D AK79D BA03 BA04 BA10A BA10C BA10D EH66A EJ61A GB23  
JD02D JK06 YY00A  
4K029 AA11 AA25 BA44 BC00 CA02 DB21 EA01 FA05 GA03