

(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2006-27695

(P2006-27695A)

(43) 公開日 平成18年2月2日(2006.2.2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 6 5 D 65/40 (2006.01)	B 6 5 D 65/40 B R N D	3 E 0 6 7
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A	3 E 0 8 4
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36	3 E 0 8 6
B 6 5 D 53/00 (2006.01)	B 6 5 D 53/00 A	4 F 1 0 0
B 6 5 D 81/24 (2006.01)	B 6 5 D 81/24 K	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2004-211197 (P2004-211197)
 (22) 出願日 平成16年7月20日 (2004.7.20)

(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) 3E067 AB01 AB41 AB81 AB83 BC07A
 CA01 CA05 CA06 CA17 CA24
 CA30 EA35 FB12 GC01
 3E084 BA01 BA08 BA09 CC03 CC08
 FA09 FD13 GB08
 3E086 AB01 AC07 AD24 BA04 BA15
 BA24 BA40 BB02 BB05 BB41
 BB52 BB67 BB68 BB85 BB87
 CA01 CA27 CA28 CA31
 最終頁に続く

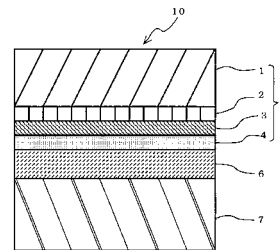
(54) 【発明の名称】 蓋材

(57) 【要約】

【課題】本発明は、高度のガスバリア性、高透明性、デラミネーションの発生を防止した高密着性を有し、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理を施す必要がある内容物を収納する食品、医療・医薬品、電子部品等の分野の容器の蓋材を提供することを目的とする。

【解決手段】特定のポリエステルフィルム基材上に、少なくとも、アンカーコート層、無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層、ガスバリア性被覆層、ヒートシール性樹脂フィルムを順次積層してなる透明ガスバリア積層体からなる容器の開口部を密封する蓋材であって、前記特定のポリエステルフィルムは、弾性率が0.5~5.0 GPaで、突刺強度が19.5 N/mm以上であり、かつ、120~30分の条件における熱水加熱収縮率が縦方向および横方向ともに2%より大きくかつ4%以下である2軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする蓋材である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

特定のポリエステルフィルム基材上に、少なくとも、アンカーコート層、無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層、ガスバリア性被覆層、ヒートシール性樹脂フィルムを順次積層してなる透明ガスバリア積層体からなる容器の開口部を密封する蓋材であって、

前記特定のポリエステルフィルムは、弾性率が0.5～5.0GPaで、突刺強度が195N/mm以上であり、かつ、120～30分の条件における熱水加熱収縮率が縦方向および横方向ともに2%より大きくかつ4%以下である2軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする蓋材。

【請求項2】

前記無機酸化物が、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウムあるいはそれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の蓋材。

【請求項3】

前記ガスバリア性被覆層が、水溶性高分子と、(a)1種以上の金属アルコキシドおよびその加水分解物または、(b)塩化錫の少なくとも一方を含む水溶液あるいは水/アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなることを特徴とする請求項1または2記載の蓋材。

【請求項4】

前記アンカーコート層が、アクリルポリオールとイソシアネート化合物およびシランカップリング剤との複合物からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の蓋材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品、医療・医薬品、電子部品等の分野のガスバリア性を要求される容器の蓋材に関し、さらに詳細には、高度のガスバリア性、高透明性を有し、特に、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理を施す必要がある内容物を収納する容器の蓋材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、食品、医療・医薬品、電子部品等の包装に用いられる、特に、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理を施す必要がある容器や蓋材は、内容物の変質、とくに食品においては蛋白質や油脂等の酸化、変質を抑制し、さらに、味、鮮度を保持するために、また、無菌状態での取扱いが必要とされる医薬品においては有効成分の変質を抑制し、効能を維持するために、容器を透過する酸素、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り、これら気体(ガス)を遮断するガスバリア性と、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理耐性を備えることが求められている。

【0003】

従来、食品、医薬品、電子部品等の分野の容器の蓋材は、ガスバリア性と、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌等の処理耐性を有するものとして、水蒸気や酸素などのガス透過率の小さい材質からなる積層構成の材料が多く用いられていた。例えば、水蒸気や酸素などのガス透過率の小さい材質からなる透明なプラスチックフィルムにアルミニウム箔を貼り合せたものや、フィルムの表面にアルミニウムを蒸着させたものが用いられてきた。しかし、このような金属箔等を用いた蓋材は、温度、湿度の影響がなく、水蒸気や酸素などに対するガスバリア性には優れているものの、不透明なため蓋材を透視して内容物を確認できない、検査の際金属探知器が使用できない等の問題、また、使用後の廃棄の際は不燃物として処理しなければならず、焼却の際アルミニウム箔が塊として焼却炉に残り、焼却炉を傷めたりする弊害があった。

【0004】

一方、アルミニウム箔の代替として、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム、メタキシリレンアジパミ

10

20

30

40

50

ド樹脂を中間層に用いた共押し出し多層フィルムが使用されている。

【0005】

上記のポリ塩化ビニリデンフィルムは、耐熱性が悪く、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理を行った後のガスバリア性が大きく低下する欠点があり、さらに、塩素を多量に含むため、焼却処理の際にダイオキシン発生の問題やリサイクリングなど廃棄物処理の面で問題がある。

【0006】

また、上記のポリビニルアルコールフィルム、エチレン・ビニルアルコール共重合体フィルムは、温度依存性および湿度依存性が大きいいため、高温または高湿下においてガスバリア性の低下が見られ、特に、水蒸気バリア性が低く、煮沸殺菌処理や加圧・加熱殺菌処理を行った後のガスバリア性が著しく低下する問題点があった。

10

【0007】

以下に、特許文献を記す。

【特許文献1】米国特許第3442686

【特許文献2】特公昭63-28017号公報 近年、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酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化錫等の無機酸化物を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形成手段により蒸着膜を形成したフィルムが開発されている。これらのフィルムは透明性及び酸素、水蒸気等のガス遮断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、ガスバリア性の両者を有する包装材料として好適とされている。

20

【0008】

しかしながら、上述した包装用材料が蓋材等に適するフィルムであっても、蒸着フィルム単体で用いられることはほとんどなく、通常、蒸着後蒸着フィルム表面に文字・絵柄等を印刷加工またはフィルム等との貼り合わせ、形状加工などさまざまな後加工を施す。特に、煮沸殺菌処理や加圧・加熱殺菌処理を施す必要のある包装材は、さまざまな工程を経て殺菌されるために、包装材の設計には十分注意しなければならない。

【0009】

そこで、上述した蒸着フィルムを蓋材として用いて、煮沸殺菌処理や加圧・加熱殺菌処理を行ったところ、殺菌後シール部にデラミネーションが発生したり、ガスバリア性が低下するという問題を有してした。

30

【0010】

以下に特許文献を示す。

【特許文献3】特公昭53-12953号公報、

【特許文献4】特開昭60-27532号公報 さらに、ポリエチレンテレフタレートフィルム（ポリエステルフィルム）、ポリプロピレンフィルム、ポリアミド系フィルム基材などに珪素酸化物やマグネシウム酸化物を蒸着した無機酸化物蒸着フィルムが提案されている（特許文献3、4参照）。

【0011】

無機酸化物蒸着フィルムは、他のガスバリア性フィルムに比べて、ガスバリア性能の湿度等の環境依存性が小さく、使用後の廃棄時の毒性等の問題がない点などから、包装材として広く使用されるようになってきた。そして、無機酸化物蒸着フィルムの代表的な基材としては、機械的強度、熱特性、湿度特性等の点で優れていることから、2軸延伸ポリエステルフィルムが使用され、蓋材にも使用されている。

40

【0012】

しかしながら、2軸延伸ポリエステルフィルムを使用した蓋材は、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理を行った後のガスバリア性の低下は他のガスバリアフィルムに比較して小さいが、熱収縮率が小さいため、煮沸殺菌処理等を行った後の蓋材が「波打ち」状態になり、外観が著しく損なわれ商品価値が著しく低下する問題があった。

【0013】

また、2軸延伸ナイロンフィルム等のポリアミド系フィルム基材を用いた無機酸化物蒸

50

着フィルムも蓋材に使用されているが、加熱収縮率が大きいために、上記の2軸延伸ポリエステルフィルム基材を使用した場合のような煮沸殺菌処理等を行った後の蓋材が「波打ち」状態になり外観が著しく損なわれるという問題はないが、2軸延伸ポリエステルフィルム基材を使用した場合に比較してガスバリア性が劣り、コスト的に高価となるという問題を有している。また、吸湿率および湿度膨張係数が大きいというナイロンフィルムの本質的な性質から、フィルムをロール状で保存する場合に平面性が悪化し、蒸着、印刷、ラミネート加工でのハンドリングに問題を生じる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたもので、高度のガスバリア性、高透明性、高密着性を有し、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理を施す必要がある内容物を収納する食品、医療・医薬品、電子部品等の分野の容器の蓋材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】

【0015】

上記目的を達成するために、すなわち、

請求項1に係る発明は、

容器の開口部を密封する蓋材において、

特定のポリエステルフィルム基材上に、少なくとも、アンカーコート層、無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層、ガスバリア性被覆層、ヒートシール性樹脂フィルムを順次積層してなる透明ガスバリア積層体からなる蓋材であって、

前記特定のポリエステルフィルムは、弾性率が0.5～5.0GPaで、突刺強度が195N/mm以上であり、かつ、120～30分の条件下における熱水加熱収縮率がフィルム縦方向および横方向ともに2%より大きく、4%以下である2軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とする蓋材である。

【0016】

請求項2に係る発明は、

前記無機酸化物が、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウムあるいはそれらの混合物であることを特徴とする請求項1記載の蓋材である。

【0017】

請求項3に係る発明は、

前記ガスバリア性被覆層が、水溶性高分子と、(a)1種以上の金属アルコキシドおよびその加水分解物または、(b)塩化錫の少なくとも一方を含む水溶液あるいは水/アルコール混合溶液を主剤とするコーティング剤を塗布し、加熱乾燥してなることを特徴とする請求項1または2記載の蓋材である。

【0018】

請求項4に係る発明は、

前記アンカーコート層が、アクリルポリオールとイソシアネート化合物およびシランカップリング剤との複合物からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の蓋材である。

【発明の効果】

【0019】

本発明の蓋材は、高度のガスバリア性、高透明性、高密着性を有し、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理等の処理耐性に優れる蓋材を提供することを目的とする。

【0020】

すなわち、本発明の蓋材は、高湿度の条件下で長期間使用してもガスバリア性が損なわれることなく保持でききる。

【0021】

本発明の蓋材は、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理等の処理耐性に優れ、処理後のガスバリア性の低下、デラミネーション等の発生、外観不良の発生がなく、煮沸殺菌や加圧・加

10

20

30

40

50

熱殺菌処理を施す必要がある内容物を収納する食品、医療・医薬品、電子部品等の分野の容器の蓋材として好適に使用できる。

【0022】

また、本発明の蓋材を構成する無機酸化物蒸着フィルムにおける蒸着、印刷、ラミネート加工等の後加工適性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の一実施例としての最良の実施形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明の蓋材の構成の一例を示す断面図である。

【0024】

図1に示すように、本発明の一実施例としての蓋材10は、特定のポリエステルフィルム基材1上に、少なくとも、アンカーコート層2、無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層3、ガスバリア性被覆層4をこの順に積層してなる透明ガスバリア積層体5のガスバリア性被覆層4に接着剤層6を介してヒートシール性樹脂フィルム7を積層してなる、容器の開口部を密封する蓋材である。

【0025】

そして、上記の特定のポリエステルフィルムは、弾性率が0.5~5.0GPaで、突刺強度が195N/mm以上であり、かつ、120~30分の条件における熱水加熱収縮率が縦方向および横方向ともに2%より大きくかつ4%以下である2軸延伸ポリエステルフィルムであることを特徴とするものである。

【0026】

本発明において用いられるポリエステルフィルムとしては、フィルムの弾性率、突刺強度、熱水加熱収縮率が上記の特性を満たすものであれば、特に限定されないが、例えばポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、多官能酸などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、およびそれらの誘導体などがあり、脂環族ジカルボン酸としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸およびその誘導体などがあり、脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、エイコ酸、ダイマー酸およびそれらの誘導体などがあり、多官能酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸およびその誘導体などが代表的なものである。アルコール成分としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールおよびそれらの誘導体などが代表的なものである。さらに、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルを共重合したポリエステルエーテルや、ポリアミドを共重合したポリエステルアミド、ポリカプロラク톤のような脂肪族ポリエステルとのブロック共重合体なども含むものである。

【0027】

これらのポリエステルの中で、2軸延伸特性などの製膜性、湿度特性、耐熱性、耐薬品性、低コスト性その他の観点からは、ポリエチレンテレフタレート(PET)を主体とした、好ましくは、ポリエステルの酸成分およびアルコール成分おのおの50モル%以上がテレフタル酸、エチレングリコールおよびそれらの誘導体であるポリエステルが本発明におけるポリエステルフィルムに好ましく用いられる。

【0028】

さらに、本発明におけるポリエステルフィルムには、例えば、PETを主体とするポリエステルに脂肪族ジカルボン酸、ポリエーテル、脂肪族ポリエステルなどを共重合することが効果的であるが、炭素数8以上、好ましくは20以上のアルキレン基を有する長鎖脂肪族ジカルボン酸を共重合することが、耐候性、品質安定性の点で好ましい。長鎖脂肪族ジカルボン酸としてはドデカンジオン酸、エイコ酸、ダイマー酸およびそれらの誘導体などがあるが、特に本発明ではこれらの中でも分岐状構造を有している分岐脂肪族ジカルボ

10

20

30

40

50

ン酸であることが、耐衝撃性を向上させる面で好ましく、その中でもダイマー酸を用いることが耐熱性、透明性を良好にする上で好ましい。

【0029】

ここで、ダイマー酸とはオレイン酸メチル等の不飽和脂肪族ジカルボン酸を2量化・水素添加反応によって得られる鎖状分岐構造体と環状分岐構造体との混合物の総称であり、メチレン鎖の炭素数が20～80、好ましくは30～60のものである。また、通常不飽和結合が残留しているが、ASTM-D-1159で測定した臭素価を、0.1～10(g/100g)としたものが耐熱性、柔軟性に優れるため好ましい。ダイマー酸の共重合量は酸成分については、好ましくは5～30モル%である。

【0030】

次に、本発明におけるポリエステルフィルムの製造方法について述べるが、これに限定されるものではない。ポリエステルを押出機によって溶融押出し、得られたフィルムは縦延伸、横延伸、更に熱処理を行なう通常の逐次2軸延伸製膜プロセスによって製造される。なお、この他に同時2軸延伸プロセスなどを採用することもできる。

【0031】

上記の逐次2軸延伸プロセス、同時2軸延伸プロセスなどにおいて、本発明におけるポリエステルフィルムの物性値を達成するには、延伸倍率と熱処理温度が重要である。特に、突刺強度は延伸倍率と熱処理温度の影響を受け、延伸倍率(縦延伸倍率×横延伸倍率)は5～20倍、熱処理温度は150～240であることが好ましい。延伸倍率が低い場合も高い場合も突刺強度は急激に低下し、熱処理温度は低い場合突刺強度が低く、高い場合は弾性率等が低下し、フィルム破れが生じるため好ましくない。また、食品衛生法、器具及び容器包装の規格基準に準拠した突刺強度が195N/mm未満と低い場合は、蓋材として使用した際にフィルムにピンホールを生じ易いため好ましくない。上記条件で成膜した際の120～30分の条件下での熱水加熱収縮率が、フィルム縦方向およびフィルム横方向ともに2%より大きく、かつ4%以下とする。熱水加熱収縮率が2%以下では、煮沸殺菌や加熱・加圧殺菌処理を行った後の蓋材の収縮率が小さいために波打ちが発生し外観を損ねる。また、熱水加熱収縮率が4%を超えると収縮が大きいため、殺菌処理後のガスバリア性の低下が大きくなる。また、弾性率は、0.5～5.0GPaの範囲が好ましく、弾性率が低すぎる場合は、フィルムの「コシ」がないため、蓋材として使用した場合に取り扱いが悪く好ましくない。また、熱処理温度が高い場合は弾性率が低下するため好ましくない。

【0032】

上記ポリエステルフィルム基材1には、必要に応じて、例えば、コロナ放電処理、オゾン処理、酸素ガスもしくは窒素ガス等を用いて低温プラズマ処理、グロー放電処理、化学薬品等を用いて処理する酸化処理、その他等の前処理を任意に施すことができる。

【0033】

本発明における蓋材には、印刷層を設けることもできる。その印刷層は、透明ガスバリア積層体5のガスバリア性被覆層4面に積層する。この印刷層は、包装材料、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る。印刷層としては、例えば、上記の第1基材の上に、通常のグラビアインキ組成物、オフセットインキ組成物、凸版インキ組成物、スクリーンインキ組成物、その他等のインキ組成物を使用し、例えば、グラビア印刷方式、オフセット印刷方式、凸版印刷方式、シルクスクリーン印刷方式、その他等の印刷方式を使用し、例えば、文字、図形、絵柄、記号、その他等からなる所望の印刷絵柄を形成することにより構成することができる。上記において、各種のインキ組成物は、例えば、インキ組成物を構成するビヒクルとしては、例えば、ポリエチレン系樹脂、塩素化ポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン系樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、フッ化ビニリデン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、不

10

20

30

40

50

飽和ポリエステル系樹脂、熱硬化型ポリ(メタ)アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、尿素系樹脂、ポリウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、マレイン酸樹脂、ニトロセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルオキシエチルセルロース等の繊維素系樹脂、塩化ゴム、環化ゴム等のゴム系樹脂、石油系樹脂、ロジン、カゼイン等の天然樹脂、アマニ油、大豆油等の油脂類、その他等の樹脂の1種ないし2種以上の混合物を使用することができる。そして、上記のようなビヒクルの1種ないし2種以上を主成分とし、これに、染料・顔料等の着色剤の1種ないし2種以上を加え、さらに、必要ならば、例えば、充填剤、安定剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の光安定剤、分散剤、増粘剤、乾燥剤、滑剤、帯電防止剤、架橋剤、その他等の添加剤を任意に添加し、溶剤、希釈剤等で十分に混練してなる各種の形態からなるインキ組成物を使用することができる。

10

【0034】

本発明におけるアンカーコート層2としては、アクリルポリオールとイソシアネート化合物およびシランカップリング剤との複合物からなるアンカーコート層である。

【0035】

上記アンカーコート層2を構成する組成物について更に詳細に説明すれば、本発明で使用されるアンカーコート層2を構成する組成物としてのアクリルポリオールは、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たものである。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。

20

【0036】

本発明で使用されるアンカーコート層2を構成する組成物としてのイソシアネート化合物は、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透明ガスバリア性蒸着層3との密着性を高めるために添加されるもので、主として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)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などのモノマー類と、これらの重合体、誘導体が用いられる。これらは単独または混合物等として用いられる。

30

【0037】

上記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の配合比としては、イソシアネート化合物由来のイソシアネート基がアクリルポリオール由来の水酸基の50倍以下であることが好ましい。特に好ましいのはイソシアネート基と水酸基が等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。

40

【0038】

また、本発明で使用されるアンカーコート層2を構成する組成物としてのシランカップリング剤は、任意の有機官能基を含むシランカップリング剤を用いることができ、例えば、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピ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、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のシランカップリング剤、或いはその加水分解物の1

50

種乃至は2種以上を用いることができる。

【0039】

さらに、これらのシランカップリング剤のうち、アクリルポリオールの水酸基またはイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応する官能基を持つものが特に好ましい。例えば - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 - イソシアネートプロピルトリメトキシシランのようなイソシアネート基を含むもの、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルアミノプロピルトリメトキシシランのようなアミノ基を含むもの、更に グリシドオキシプロピルトリメトキシシランや (3、4 エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等のようにエポキシ基を含むもの等で、これらが単独または2種以上の混合物で用いることができる。これらのシランカップリング剤は、一端に存在する有機官能基がアクリルポリオールとイソシアネート化合物からなる複合物中で相互作用を示し、もしくはアクリルポリオールの水酸基またはイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応する官能基を含むシランカップリング剤を用いることで共有結合をもたせることにより、さらに強固なプライマー層を形成し、他端のアルコキシ基等の加水分解によって生成したシラノール基が無機酸化物中の金属や、無機酸化物の表面の活性の高い水酸基等と強い相互作用により無機酸化物との高い密着性を発現し、目的の物性を得ることができるものである。よって上記シランカップリング剤を金属アルコキシドとともに加水分解反応させたものを用いても構わない。また上記シランカップリング剤のアルコキシ基がクロロ基、アセトキシ基等になっていても、何ら問題はなく、これらのアルコキシ基、クロロ基、アセトキシ基等が加水分解し、シラノール基を形成するものであれば、この複合物に用いることができる。

【0040】

アクリルポリオールとシランカップリング剤の配合比は、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。

【0041】

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などのケトン類、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、シランカップリング剤を加水分解するために、塩酸や酢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。

【0042】

また、シランカップリング剤の配合時に、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、例えば、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 (SnOHC l 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$)、錫アルコキシド等の錫化合物を用いることが可能である。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。

【0043】

本発明における組成物の被膜を形成するためのプライマー溶液の調液法としては、アクリルポリオール、イソシアネート化合物、シランカップリング剤を任意の配合比で混合した複合溶液を製作し、それを基材(1)にコーティングして形成する。その組成溶液の製作法としては、シランカップリング剤とアクリルポリオールを混合し、溶媒、希釈剤を加え、任意の濃度に希釈した後、イソシアネート化合物と混合して複合溶液を作製する方法、または予めシランカップリング剤を溶媒中混合しておき、その後、アクリルポリオールを混合させたものを溶媒、希釈剤を加え、任意の濃度に希釈した後、イソシアネート化合物を加え、複合溶液を作製する方法などがある。

【0044】

10

20

30

40

50

この組成物に各種添加剤、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、充填剤等を必要に応じて添加することも可能である。

【0045】

アンカーコート層2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。しかし、乾燥膜厚は一般的に、0.01~2 μ mの範囲であることが好ましい。厚さが0.01 μ m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 μ m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。アンカーコート層2の厚みとして、特に好ましいのは0.05~0.5 μ mの範囲内にあることである。

10

【0046】

アンカーコート層2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が採用される。

【0047】

本発明におけるガスバリア性層を形成する無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層3は、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化錫、酸化マグネシウム、或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層であればよい。各種殺菌耐性を配慮すると、これらの中では、特に酸化アルミニウム及び酸化珪素を用いることがより好ましい。ただし本発明の透明ガスバリア性蒸着層3は、上述した無機酸化物に限定されず、上記条件に適合する材料であれば用いることが可能である。

20

【0048】

透明ガスバリア性蒸着層3の厚さは、用いられる無機酸化物の種類・構成により最適条件が異なるが、一般的には5~300nmの範囲内が望ましく、その値は適宜選択される。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、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。

30

【0049】

無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層3をプラスチック基材上に形成する方法としては種々在り、通常真空蒸着法により形成することができる。また、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。また透明ガスバリア性蒸着層3と基材(1)との密着性、及び透明ガスバリア性蒸着層3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。また、蒸着膜の透明性を上げるために蒸着の際、酸素等の各種ガスなど吹き込む反応蒸着を用いても一向に構わない。

40

【0050】

次いで、本発明におけるガスバリア性層を形成するガスバリア性被覆層4を説明する。ガスバリア性被覆層4は、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。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

50

合したものを溶液とする。この溶液を、ガスバリア性層である無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層3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更に詳細に説明する。

【0051】

本発明でガスバリア性被膜層4を形成するためのコーティング剤として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)を本発明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等用いることができ、これ以外のものを用いても一向に構わない。

10

【0052】

また、金属アルコキシドは、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[$Si(OC_2H_5)_4$]、トリイソプロポキシアルミニウム[$Al(O-C_3H_7)_3$]などが挙げられ、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。

【0053】

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、着色剤などの公知の添加剤を必要に応じて加えることも可能である。

20

【0054】

ガスバリア性被膜層4を形成する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、グラビアコーティング法などの従来公知の方法を用いることが可能である。

【0055】

ガスバリア性被膜層4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が異なり、特に限定はしない。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が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 $0.1\sim 10\mu m$ の範囲にあることである。

30

【0056】

本発明におけるヒートシール性樹脂フィルム7としては、熱融着可能な接着性熱可塑性樹脂であり、押し出し成形が可能で、かつ、熱によって溶融し相互に融着し得るものであればよく、例えば、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、直鎖状(線状)低密度ポリエチレン、ポリプロピレ、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマ-樹脂、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、メチルペンテンポリマ-、ポリエチレンもしくはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂をアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマ-ル酸、イタコン酸、その他等の不飽和カルボン酸で変性した酸変性ポリオレフィン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂その他等の樹脂を使用することができる。

40

【0057】

本発明における、特定のポリエステルフィルム基材1上に、アンカーコート層2、無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層3、ガスバリア性被覆層4を順次積層して構成される透明ガスバリア性ポリエステルフィルム5のガスバリア性被覆層4上に、ヒートシール性樹脂フィルム層7を積層する方法は、特に限定されないが、ドライラミネーション法により接着剤層6を介して積層方法が好ましい。

50

【0058】

上記の接着剤層6を構成するドライミネーション接着剤としては、2液型の硬化タイプのビニル系、(メタ)アクリル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリウレタン系、エポキシ系等の接着剤を使用することができ、2液硬化型ウレタン系接着剤が好ましく使用される。上記の接着剤のコティング法としては、例えば、ダイレクトグラビアローリング法、グラビアローリング法、キスコット法、リバースローリング法、フォンテン法、トランスファローリング法、その他等の方法で塗布することができ、そのコティング量としては、 $0.1 \sim 10 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)位、より好ましくは、 $1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ (乾燥状態)位が望ましい。

【0059】

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。

【実施例1】

【0060】

2軸延伸ポリエステルフィルムとして、縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率3.6倍、熱処理温度220で厚さ12 μm のフィルムを作成した。この2軸延伸ポリエステルフィルムの弾性率は、フィルム縦方向が3.9GPa、フィルム横方向が4.0GPa、突刺強度が392N/mmで、かつ、12030分の条件における熱水加熱収縮率は、フィルム縦方向が3.2%、フィルム横方向が2.5%であった。この厚さ12 μm の2軸延伸ポリエステルフィルムの片面にコロナ処理を施し、そのコロナ処理処理面に対してグラビアコート法によって下記に示すアンカーコート液を塗布、乾燥し、乾燥後の厚みが0.1 μm のアンカーコート層を積層した。その後、アンカーコート層の密着性促進のため、502日間養生を行った。

【0061】

続いて、上記アンカーコート層を積層した2軸延伸ポリエステルフィルムのアンカーコート層の面に電子線加熱方式による真空蒸着装置によって、厚さ20nmの酸化アルミニウムからなる透明ガスバリア性蒸着層を積層した。

【0062】

さらに、上記透明ガスバリア性蒸着層の上に、グラビアコート法により下記に示す組成からなるガスバリア性被覆液を塗布、乾燥して、ガスバリア性被覆層を積層した透明ガスバリア性積層体を得た。

【0063】

引き続き、上記透明ガスバリア性ポリエステルフィルムのガスバリア性被覆層面上に、ドライミネーション法により、ポリウレタン系接着剤(三井武田ケミカル社製「A525/A52」)を使用して塗布量 3.5 g/m^2 の接着剤層を形成し、その上に厚さ50 μm の直鎖状低密度ポリエチレンフィルム(東セロ社製「TUX-FCO」)からなるヒートシール性樹脂フィルムを積層し、40にて4日間養生を行って本発明の蓋材を作成した。

【0064】

<アンカーコート液の調整>

アクリルポリオール6g(固形分50重量%)にイソシアネートプロピルトリメチルシラン0.6g混合攪拌して希釈溶媒により調整された溶液(固形分20重量%)7gに対して、イソシアネート樹脂(固形分50重量%)1.5gと希釈溶媒を加えて30分攪拌し、固形分20重量%に調整し、アンカーコート液を調整した。

【0065】

<ガスバリア性被覆液の調整>

テトラエトキシシラン10.4gに塩酸(0.1N)89.6gを加え、30分間攪拌し加水分解させた固形分3重量%(SiO₂換算)の加水分解溶液とポリビニルアルコールの3wt%溶液を混合してガスバリア性被覆液を調整した。

【実施例2】

【0066】

10

20

30

40

50

実施例 1 において、無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層としての厚さ 20 nm の酸化アルミニウムを厚さ 40 nm の酸化珪素に変更した以外は実施例 1 と同様にして本発明の蓋材を作成した。

【実施例 3】

【0067】

本発明の蓋材との性能を比較するために、実施例 1 において、2 軸延伸ポリエステルフィルムとして、弾性率は、フィルム縦方向が 4.4 GPa、フィルム横方向が 4.5 GPa、突刺強度が 343 N/mm で、かつ、120 30 分の条件における熱水加熱収縮率は、フィルム縦方向が 1.5%、フィルム横方向が 0.5% の物性を有する 2 軸延伸ポリエステルフィルムを用いた以外は実施例 1 と同様にして比較例としての蓋材を作成した。

10

【実施例 4】

【0068】

本発明の蓋材との性能を比較するために、実施例 1 において、2 軸延伸ポリエステルフィルムの代わりに、弾性率は、フィルム縦方向が 1.5 GPa、フィルム横方向が 0.9 GPa、突刺強度が 637 N/mm で、かつ、120 30 分の条件における熱水加熱収縮率は、フィルム縦方向が 5.5%、フィルム横方向が 3.2% の物性を有する厚さ 15 μm の 2 軸延伸ナイロンフィルムを用いた以外は実施例 1 と同様にして比較例としての蓋材を作成した。

【0069】

実施例 1~4 で得られた蓋材について下記に示す評価方法に基づいてガスバリア性、蓋材の外観について評価した。その評価結果を表 1 に示す。なお、表 1 には、総合評価についても記してある。

20

【0070】

< 評価サンプルの作成 >

実施例 1~4 で得られた蓋材を円形状にカットして、下記に示すゲル調整法に基づいて調整したゲルを満量充填した内容量 90 ml のバリア性カップ状容器の開口部に密封シールした。透明ガスバリア性積層体を用いて、100 mm x 150 mm の 4 方シールパウチを作成して、内容物として蒸留水 150 g を充填後、ポイル槽にて 95 60 分の殺菌処理を行った。

【0071】

30

< ゲルの調整法 >

しょ糖脂肪酸エステル 1.5 g を加熱水 1500 ml に溶解させ、その中に寒天粉末 2.5 g、水酸化ナトリウム 0.72 g、D グルコース 90 g、メチレンブルー 0.225 g を添加、溶解させた後、酸素を除去するために 10 間煮沸した。

【0072】

< 評価方法 >

上記の評価用サンプルを 95 60 分間煮沸殺菌した直後および室温 1 ヶ月保存後の内容物のゲルの色変化を観察してガスバリア性を評価した。このゲルが酸素と反応して黄色青色に変色する。すなわち、容器に酸素が透過しなければ黄色を保持し、一方酸素の透過が大きければ徐々にゲルが青色に変色する。ゲルの色が黄色を呈すればガスバリア性が保持されていることを示し、ゲルの色が青色に変化すればガスバリア性が劣化したことを示す。

40

【0073】

また、95 60 分間煮沸殺菌した時の蓋材の「波打ち」状態の有無による蓋材の外観を評価した。評価は (優れている)、(劣る)、× (極めて劣る、実用性がない) の 3 段階評価を行った。

【0074】

【表 1】

評価項目		実施例				
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	
ガスバリア性	煮沸処理後の容器内のゲルの色	煮沸直後	黄色 (○)	黄色 (○)	黄色 (○)	黄色 (○)
		室温1ヶ月保存後	黄色 (○)	黄色 (○)	黄色 (○)	僅かに 青色 (△)
煮沸処理後の蓋材の外観		○	○	×	○	
総合評価		○	○	×	×	

10

表 1 には、総合評価についても記してある。

【0075】

表 1 から、実施例 1、2 で得られた本発明の蓋材は、煮沸殺菌した直後および室温 1 ヶ月保存後の内容物のゲルが黄色を呈し色変化がなく、ガスバリア性が維持され、優れたガスバリア性を有するものである。また、煮沸殺菌後の蓋材の「波打ち」状態も観察されず実用性の高いものであった。

20

【0076】

これに対して、本発明の蓋材との性能を比較するための比較例として実施例 3 で得られた蓋材は、煮沸殺菌した直後および室温 1 ヶ月保存後のガスバリア性が維持されるものの、煮沸殺菌後の蓋材の「波打ち」状態が著しく、外観が著しく損なわれ実用上問題があった。また、本発明の蓋材との性能を比較するための比較例として実施例 4 で得られた蓋材は、煮沸殺菌後の蓋材の「波打ち」状態は観察されないものの、煮沸殺菌後室温 1 ヶ月保存後の内容物のゲルが黄色から僅かに青色に色変化が見られ、煮沸殺菌後のガスバリア性が劣化するものであった。

30

【0077】

総合的評価から、本発明の蓋材は、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理等の処理耐性に優れ、処理後のガスバリア性の低下やデラミネーション等の発生がなく、煮沸殺菌や加圧・加熱殺菌処理を施す必要がある内容物を収納する食品、医療・医薬品、電子部品等の分野の容器の蓋材として好適に使用できるものである。また、本発明の蓋材は、高度のガスバリア性、高透明性を有する。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図 1】本発明の蓋材の構成の一例を示す断面図である。

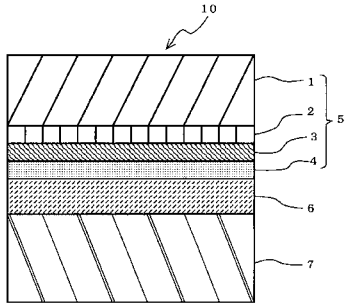
【符号の説明】

40

【0079】

- 1・・・基材（特定のポリエステルフィルム）
- 2・・・アンカーコート層
- 3・・・無機酸化物からなる透明ガスバリア性蒸着層
- 4・・・ガスバリア性被覆層
- 5・・・透明ガスバリア性積層体
- 6・・・接着剤層
- 7・・・ヒートシール性樹脂フィルム
- 10・・・蓋材

【 図 1 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA05D AA05H AA17C AA17D AA17H AA18C AA19C AA20C AH08D AH08H
AK01D AK01E AK21 AK25B AK25J AK42A AK51B AK51J AK52B AK52J
AK63 AL01B AR00B AR00D BA05 BA07 BA10A BA10E DA03 EH46D
EH66C GB18 GB23 GB41 GB66 JA03A JB09D JD02C JD02D JJ03
JK06 JK07A JK14A JL01 JL11B JL12E JN01C YY00A