

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年8月29日(29.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/125564 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)
B32B 15/082 (2006.01) F16L 59/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054138
- (22) 国際出願日: 2013年2月20日(20.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-034073 2012年2月20日(20.02.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 野中 康弘(NONAKA Yasuhiro); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 河合 宏(KAWAI Hiroshi); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地株式会社クラレ内 Okayama (JP). 山越 聡(YAMAKOSHI Satoshi); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規(AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号

富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

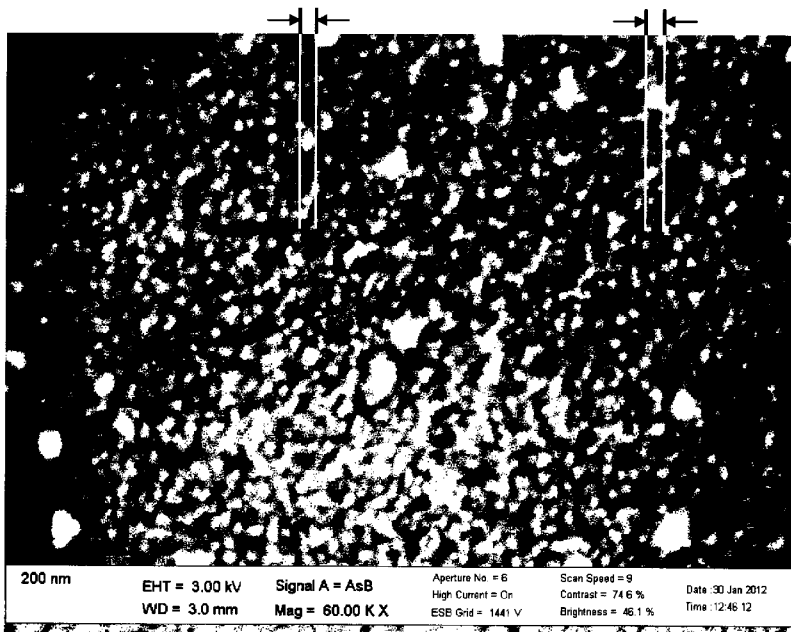
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYVINYL ALCOHOL VAPOR-DEPOSITED FILM

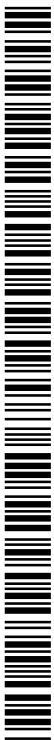
(54) 発明の名称: ポリビニルアルコール系蒸着フィルム



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a vapor-deposited film with which it is possible to suppress the formation of pinholes and cracks due to bending during vapor-deposited film processing such as lamination, and thus prevent a reduction in the gas barrier property. The present invention is a vapor-deposited film comprising a base film that includes a polyvinyl alcohol copolymer, and a metal vapor-deposited layer laminated on the base film, said vapor-deposited film being characterized in that the average particle diameter is 150 nm or less as measured at the metal vapor-deposited layer using an electron microscope. The average thickness of the metal vapor-deposited layer is preferably 30 nm to 100 nm.

(57) 要約: ラミネーション等の蒸着フィルム加工時の屈曲によるピンホールやクラックの発生を抑え、ガスバリアー性の低下を抑制することができる蒸着フィルムを提供することを目的とする。本発明は、ポリビニルアルコール系重合体を含む基材フィルムと、この基材フィルムに積

層される金属蒸着層とを備える蒸着フィルムであって、上記金属蒸着層の電子顕微鏡で測定される平均粒径が、150nm以下であることを特徴とする。上記金属蒸着層の平均厚みとしては、30nm以上100nm以下が好ましい。



WO 2013/125564 A1

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアルコール系蒸着フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系蒸着フィルムに関する。

背景技術

[0002] 従来、冷蔵庫用の断熱材や住宅断熱壁用の断熱パネル、貯湯タンクの断熱材等として、ポリウレタンフォームを用いた断熱体が使われてきた。これに代わるより優れた材料として、高湿度下でもガスバリアー性を有するラミネートフィルムと芯材とで構成される真空断熱体が使われ始めている。この場合のガスバリアー材としては主としてアルミニウム箔が用いられているが、アルミニウムが熱の良導体であることから、フィルム中のアルミニウム部分を通過する熱量が大きく、断熱性能が低下してしまうという欠点があった。この欠点を解消するために、アルミニウム箔の代りに薄いアルミニウム蒸着層を有するポリエステルフィルムやエチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略称することがある）フィルム、シリカ蒸着フィルム等の高ガスバリアーフィルムが検討されている。

しかし、これらの蒸着層は、数十nmの薄い層であるために、ラミネートフィルム作製工程や真空断熱体作製工程での屈曲によってガスバリアー性が低下する不都合がある。この解決策として、ガスバリアー性樹脂にフィラーを含有させることにより、耐ピンホール性を向上させる技術が知られている（特開2002-310385号公報参照）。また、基材フィルムの表面処理を行うことにより、安定的にバリアー性を発現させる技術も検討されている（特開2005-290108号公報参照）

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-310385号公報

特許文献2：特開2005-290108号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、このような技術を用いても、屈曲により蒸着層にピンホールやクラックを生じ、ガスバリアー性が低下してしまうことから、ラミネーション等の加工時における蒸着層の耐屈曲性の向上が望まれていた。

本発明の目的は、ラミネーション等の蒸着フィルム加工時のピンホールやクラックの発生を抑え、ガスバリアー性の低下を抑制することができる蒸着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

[0005] 本発明は、ポリビニルアルコール系重合体を含む基材フィルムと、この基材フィルムに積層される金属蒸着層とを備える蒸着フィルムであって、

上記金属蒸着層の電子顕微鏡で測定される平均粒径が、150nm以下であることを特徴とする。

上記金属蒸着層の平均厚みとしては、30nm以上100nm以下が好ましく、上記基材フィルムが無機酸化物をさらに含んでいることが好ましく、上記金属蒸着層に積層されるポリビニルアルコール系重合体を含む樹脂コート層をさらに備えていてもよく、ポリビニルアルコール系重合体以外の熱可塑性樹脂を含む層をさらに備えていてもよい。

また、本発明には、当該蒸着フィルムを有する包装材料、及び当該蒸着フィルムを有する真空断熱体も含まれる。

さらに本発明には、当該蒸着フィルムの製造方法であって、蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量が1.1質量%以下であること、蒸着時の基材フィルムの表面温度が60℃以下であること、蒸着前の基材フィルムの表面をプラズマ処理することを特徴とする蒸着フィルムの製造方法も含まれる。

発明の効果

[0006] 本発明の蒸着フィルムは、ラミネーション等の蒸着フィルム加工時のピンホールやクラックの発生を抑え、ガスバリアー性の低下を抑制することができる。従って、当該蒸着フィルムは、包装材料や真空断熱体の材料として、好ましく用いることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例2の蒸着フィルムの走査型電子顕微鏡写真である。図面の横幅は1.94 μm に相当する。

発明を実施するための形態

[0008] [蒸着フィルム]

本発明の蒸着フィルムは、
ポリビニルアルコール系重合体を含む基材フィルムと、
この基材フィルムに積層される金属蒸着層と
を備え、上記金属蒸着層の電子顕微鏡で測定される平均粒径が、150 nm以下であることを特徴とする。

以下、基材フィルム、金属蒸着層の順に説明する。

[0009] <基材フィルム>

上記基材フィルムに含まれるポリビニルアルコール系重合体は、ビニルエステル単独重合体、又はビニルエステルを40モル%以上含む他の単量体との共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等）も使用できる。また、上記ポリビニルアルコール系重合体は、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、他の単量体、例えば、エチレン；プロピレン、ブチレン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸又はそのエステル；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸又はその塩；N-ビニルピロリドン等のビニルピロリドン化合物などの1種又は複数種を共重合させたものでもよい。これらの中でも、共重合

させる単量体としては、得られるポリビニルアルコール系重合体の溶融成形が容易となる観点から、エチレンが好ましい。上記他の単量体がエチレンの場合、上記ポリビニルアルコール系重合体を構成する全単位に対するエチレン単位の含有量としては、3モル%~60モル%であり、10モル%~60モル%が好ましく、20モル%~55モル%がより好ましい。

上記基材フィルムに含まれるポリビニルアルコール系重合体の製造は公知の方法で行うことができる。製造の際に連鎖移動剤を使用してもよく、連鎖移動剤としては、例えば、アルキルチオール類等が挙げられる。

[0010] また、上記ポリビニルアルコール系重合体のケン化度（ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の合計に対するビニルアルコール単位の割合（モル%））としては、90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましく、99モル%以上がさらに好ましい。ケン化度が90モル%未満だと、当該蒸着フィルムの高湿度下でのガスバリアー性が低下するおそれがある。ポリビニルアルコール系重合体がケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系重合体を含む場合には、それぞれのポリビニルアルコール系重合体の含有質量比により算出される平均値をケン化度とする。上記ポリビニルアルコール系重合体のケン化度は、核磁気共鳴（NMR）法により求めることができる。

[0011] 上記基材フィルムの20℃-65%RHで測定される酸素透過係数としては、 $50\text{ mL} \cdot 20\ \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下が好ましく、 $10\text{ mL} \cdot 20\ \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下がより好ましく、 $5\text{ mL} \cdot 20\ \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下がさらに好ましく、 $1\text{ mL} \cdot 20\ \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下が特に好ましい。酸素透過係数が上記上限以下であると、真空断熱体としたときにバリアーフィルムの厚みを薄くすることができ、コストも低減することができる。

ここで、「20℃-65%RH」とは、20℃において相対湿度65%であることを表し、「 $50\text{ mL} \cdot 20\ \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 」とは、フィルム厚さ20 μm に換算したときに、フィルム1 m^2 、酸素ガス1気圧の圧力

差のもとで、1日当たり50 mLの酸素が透過することを表す。

- [0012] 上記基材フィルムの平均厚みとしては特に限定されないが、30 μm 以下が好ましく、25 μm 以下がより好ましく、20 μm 以下がさらに好ましい。また、上記平均厚みとしては、5 μm 以上が好ましく、7 μm 以上がより好ましく、10 μm 以上がさらに好ましい。
- [0013] 上記基材フィルムの製造方法としては特に限定されず、例えば、キャスト法が挙げられ、無延伸及び延伸のいずれであってもよい。フィルムの延伸方法としては、二軸延伸、一軸延伸及びインフレーションのいずれであってもよい。
- [0014] 延伸を行う方法としては特に限定されず、同時延伸、逐次延伸のいずれの方式も可能である。延伸倍率としては、面積倍率として12倍以下が好ましく、11倍以下がより好ましい。また、延伸倍率としては、面積倍率として8倍以上が好ましく、9倍以上がより好ましい。面積倍率を8~12倍とすることが、得られるフィルムの厚みの均一性、ガスバリアー性及び機械的強度の点から好ましい。面積倍率が8倍未満であると、延伸斑が残りやすくなることがあり、また12倍を超えると、延伸時にフィルムの破断が生じやすくなることがある。
- [0015] また、延伸前の原反に予め含水させておくことにより、連続延伸が容易となる。延伸前原反の水分率としては2質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。延伸前原反の水分率としては30質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましい。水分率が2質量%未満の場合、延伸斑が残りやすく、また特にテンターで延伸する場合、グリップに近い部分の延伸倍率が高くなるために、グリップ近辺での破れが生じやすくなることがある。一方、水分率が30質量%を超える場合、延伸された部分の弾性率が低く、未延伸部分との差が十分でなく、延伸斑が残りやすくなることがある。
- [0016] 延伸温度としては、延伸前の原反の水分率によって多少異なるが、一般に50°C~130°Cの範囲が用いられる。特に同時二軸延伸においては、70

℃～100℃の範囲において、厚み斑の少ない二軸延伸フィルムが得られ易く、逐次二軸延伸においては、ロールでの長手方向の延伸においては70℃～100℃、テンターでの幅方向の延伸においては80℃～120℃の温度範囲において、厚み斑の少ない二軸延伸フィルムが得られ易い。

[0017] 上記ポリビニルアルコール系重合体は、無機酸化物を含有してもよい。この無機酸化物としては特に限定されないが、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化モリブデン及びこれらの複合体等が用いられる。これらの無機酸化物の中では、酸化ケイ素、酸化ケイ素-酸化マグネシウムが好ましく、酸化ケイ素がより好ましい。

[0018] 上記無機酸化物の含有量としては、ポリビニルアルコール系重合体100質量%に対して、0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましく、0.01質量%以上がさらに好ましい。また、無機酸化物の含有量としては、1質量%以下が好ましく、0.75質量%以下がより好ましく、0.5質量%以下がさらに好ましい。無機酸化物の含有量が1質量%を超えるとゲル、フィッシュアイ等が発生し易くなり、蒸着抜け等によりガスバリアー性が低下する場合がある。

[0019] 上記無機酸化物のレーザー回折散乱法で測定される平均粒子径としては、2 μ m以上が好ましく、2.5 μ m以上がより好ましい。また、酸化物の平均粒子径としては、10 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましく、3.5 μ m以下がさらに好ましい。無機酸化物の平均粒子径が10 μ mを超えると、ゲル、フィッシュアイ等が発生し易くなる。また、2 μ m未満であると、ガスバリアー性が低下する場合がある。無機酸化物の添加方法としては特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール系重合体の製造時に、水分分散液として加えてから凝固浴で析出し乾燥させる方法、押出機等で熔融混練する方法、ドライブレンドする方法、マスターバッチを混合する方法等が挙げられる。

[0020] また、上記ポリビニルアルコール系重合体には、本発明の目的を阻害しな

い範囲で、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、フィラー等をブレンドすることもできる。

[0021] <金属蒸着層>

本発明の金属蒸着フィルムは、ポリビニルアルコール系重合体を含む基材フィルムに積層される金属蒸着層を有する。蒸着される金属としては、アルミニウムが、軽く、柔軟性及び光沢性に富むという利点を有するので好ましい。この金属蒸着層の平均粒径としては150nm以下であり、125nm以下が好ましく、100nm以下がより好ましく、75nm以下がさらに好ましく、50nm以下が特に好ましい。また、上記金属蒸着層の平均粒径としては、下限は特に限定はないが、10nm以上が好ましく、15nm以上がより好ましく、20nm以上がさらに好ましい。この金属蒸着層の粒径は、走査型電子顕微鏡等の電子顕微鏡で測定されるものであり、上記金属蒸着層が金属粒子で形成されている場合はこの金属粒子の粒子径を、金属粒塊で形成されている場合はこの粒塊を与える金属粒子の粒子径を意味する。また、金属蒸着層の平均粒径は、電子顕微鏡で観察される金属粒子等の同一方向についてのそれぞれの最大長さを個数平均したものを意味する。

[0022] 上記金属蒸着層の平均厚みとしては、100nm以下が好ましく、90nm以下がより好ましく、80nm以下がさらに好ましい。また、上記金属蒸着層の平均厚みとしては、15nm以上が好ましく、20nm以上がより好ましく、30nm以上がさらに好ましい。平均厚みが100nmを超えると、真空断熱体においてヒートブリッジが発生し易くなり、断熱効果が低下するおそれがある。平均厚みが15nm未満だと、ガスバリアー性が不十分になるおそれがある。なお、上記金属蒸着層の平均厚みとは、電子顕微鏡により測定される金属蒸着層断面の任意の10点における厚みの平均値である。

[0023] 上記金属蒸着層の平均粒径を150nm以下とする方法としては、蒸着フィルムの製造において、蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量を1.1質量%以下にすること、蒸着時の基材フィルムの表面温度を60℃以下にすること、蒸着前の基材フィルムの表面をプラズマ処理し改質すること

等の方法を用いることができる。

上記蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量としては、1.1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下がさらに好ましい。また、上記揮発分の含有量としては、下限は特に限定されないが、0.01質量%以上が好ましく、0.03質量%以上がより好ましく、0.05質量%以上がさらに好ましい。ここで、揮発分の含有量は、105℃における乾燥前後の質量変化から下記式により求められる。

$$\text{揮発分の含有量（質量％）} = \left[\left(\text{乾燥前質量} - \text{乾燥後質量} \right) / \text{乾燥後質量} \right] \times 100$$

[0024] 金属蒸着を行う際の基材フィルムの表面温度としては、60℃以下が好ましく、55℃以下がより好ましく、50℃以下がさらに好ましい。また、蒸着時の基材フィルムの表面温度としては、下限は特に限定されないが、0℃以上が好ましく、10℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましい。

[0025] 蒸着前の基材フィルムの表面をプラズマ処理する方法としては、公知の方法を用いることができるが、この中でも、大気圧プラズマ処理が好ましい。大気圧プラズマ処理においては、放電ガスとして、窒素ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン等が用いられる。この中でも、窒素、ヘリウム、アルゴンが好ましく用いられ、特に窒素がコストを低減することができ、好ましく用いられる。

[0026] 本発明の蒸着フィルムは、上記金属蒸着層に積層されるポリビニルアルコール系重合体を含む樹脂コート層をさらに有してもよい。樹脂コート層をさらに有することにより、当該蒸着フィルム製造において起こりうる、後工程のラミネーション等のフィルム加工における屈曲によるガスバリアー性の低下をさらに抑制することができる。樹脂コート層の材料としては、水溶性又は水分散性ポリマー、すなわち、常温で水を主成分とする溶媒に完全に溶解又は微分散可能な高分子であることが好ましい。このようなポリマーとしては、特に限定されないが、基材フィルムに用いることのできるポリビニルア

ルコール系重合体として例示したもののうち、水溶性又は水分散性等を持つポリマーが挙げられる。

[0027] 上記樹脂コート層には、膨潤性無機層状ケイ酸塩を分散させてもよい。樹脂コート層中のポリビニルアルコール系重合体に対する上記膨潤性無機層状ケイ酸塩の含有量としては特に限定されないが、固形分換算で、0.5質量%～55質量%が好ましい。55質量%を超えると、樹脂コート層の柔軟性が低下してクラックなどの欠点を生じ易くなる。膨潤性無機層状ケイ酸塩の含有量としては、1質量%～40質量%がより好ましく、3質量%～30質量%がさらに好ましく、5質量%～20質量%が特に好ましい。

[0028] 上記金属蒸着層に上記樹脂コート層を積層する方法としては特に限定されないが、金属蒸着層上に、樹脂組成物の塗工液を基材フィルム側の表面に塗布、乾燥及び熱処理を行いコーティングする方法、金属蒸着層側に樹脂コート層をラミネートする方法が好ましい。また、金属蒸着層と樹脂コート層との界面は、コロナ処理、アンカーコート剤等による処理などがされていてもよい。上記コーティングする方法としては、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法、マイクログラビア法、2本ロールビートコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法；ドクターナイフ法、ダイコート法、ディップコート法、バーコーティング法、及びこれらを組み合わせたコーティング法などが挙げられる。樹脂コート層の平均厚みとしては、特に限定されないが、10 μ m以下が好ましく、2 μ m以下がより好ましい。樹脂コート層の平均厚みとしては、下限は特に限定されないが、効果的なガスバリアー性を得るためには0.001 μ m以上が好ましい。

[0029] 本発明の蒸着フィルムは、ポリビニルアルコール系重合体以外の熱可塑性樹脂を含む層をさらに有していてもよい。上記熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル等が挙げられ、これらは延伸されていてもよい。上記熱可塑性樹脂からなる層は、当該蒸着フィルムの基材フィルム、金属蒸着層、及び樹脂コート層のいずれに積層されていてもよく、これらの層と接着層を

介していてもよい。

[0030] 当該蒸着フィルムは、上述のように、蒸着加工時のピンホールやクラックの発生を抑え、ガスバリアー性の低下を抑制することができ、断熱性及びガスバリアー性に共に優れるので、包装材料や真空断熱体の材料として、好ましく用いることができる。

実施例

[0031] 以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0032] [蒸着フィルムの製造]

<実施例 1>

株式会社クラレ製エチレンービニルアルコール共重合体 F 1 0 1 A (エチレン含有量 3 2 モル%、ケン化度 9 9 . 9 %) 1 0 0 質量部に対して、無機酸化物として、富士シリシア化学株式会社製合成シリカ (「サイリシア」 3 1 0 P、レーザー法で測定された平均粒子径 2 . 7 μm) を 0 . 0 3 質量部になるようにタンブラーを用いてドライブレンドを行った後、2 4 0 °C にて熔融し、ダイからキャストインゴロール上に押し出すと同時にエアナイフを用いて空気を風速 3 0 m / 秒で吹付け、厚さ 1 7 0 μm の未延伸フィルムを得た。このフィルムを 8 0 °C の温水に 1 0 秒接触させ、テンター式同時二軸延伸設備により 9 0 °C にて縦方向に 3 . 2 倍、横方向に 3 . 0 倍延伸し、さらに 1 7 0 °C に設定したテンター内にて 5 秒間熱処理を行い、厚さ 1 2 μm 、全幅 3 . 6 m の延伸熱処理フィルムを得た。このフィルムを巻き返ししながら、フィルム全幅における中央位置を中心にして幅 8 0 c m をスリットし、4 , 0 0 0 m 長のロールを得た。

[0033] 上記ロールの全幅 8 0 c m における中央部から、揮発分測定用の小片を切り出し、熱風乾燥機を用いて 1 0 5 °C で 3 時間乾燥し、乾燥前後の質量から下記式により揮発分の含有量を求めた。

$$\text{揮発分の含有量 (質量\%)} = [(\text{乾燥前質量} - \text{乾燥後質量}) / \text{乾燥後質量}] \times 1 0 0$$

実施例1の蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量は、0.15質量%であった。製造した二軸延伸フィルムは、製膜後、吸湿を防止するため、速やかにアルミニウム箔ラミネートフィルムで梱包した。

[0034] 上記フィルムを基材フィルムとして、日本真空技術社製バッチ式蒸着設備EWA-105を用い、基材フィルムの表面温度38℃、フィルム走行速度200m/分で、フィルム片側にアルミニウムを蒸着させ、蒸着フィルムを得た。蒸着されたアルミニウムの厚さ（金属蒸着層の平均厚み）は70nmであった。

[0035] アルミニウム蒸着層の平均粒径はアルミニウム蒸着層の表面側から、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて直接観察により決定した。なお、ここでいう平均粒径とは、図1に示すSEM写真（倍率：60,000倍、測定下限値：10nm）における $n=100$ の平均値のことである。SEM観察はエス・アイ・アイナノテクノロジー株式会社製ZEISS ULTRA 55にて測定を行った。検出器としては、反射電子検出器を用いた。実施例1におけるアルミニウム蒸着層の平均粒径は35nmであった。

[0036] 樹脂コート層として、ポリエチレン-酢酸ビニル重合体のケン化により得られたポリエチレン-ビニルアルコール共重合体である株式会社クラレ製「EXCEVAL」RS-3110（エチレン含有量6モル%、ケン化度98%以上）33.75gを、イオン交換水326.5gに加え、90℃に加熱しながら1時間攪拌して水溶液を得た。この水溶液を室温にまで冷却した後、溶液の安定性向上のため、50質量%のイソプロピルアルコール水溶液64.75gを添加した。さらにこの溶液にトピー工業株式会社製NHT-ゾルB2（合成ヘクトライトの水分散液、固形分濃度5質量%、平均粒子径 $3.8\mu\text{m}$ 、標準偏差 $2.2\mu\text{m}$ ）76gを添加して、膨潤性無機層状ケイ酸塩を含む500gの樹脂組成物を得た。液中の固形分濃度は7.5質量%、固形分中の膨潤性無機層状ケイ酸塩の含有量は10質量%であった。この樹脂組成物を上記得られた蒸着フィルムのアルミ蒸着層側にコートし、熱風乾燥機で100℃にて20秒乾燥を行った。乾燥後の樹脂コート層（上記エ

チレンービニルアルコール共重合体と膨潤性無機層状ケイ酸塩との組成物から形成された層)の平均厚みは $1.5\mu\text{m}$ であった。

[0037] 上記得られた樹脂コート層を備える蒸着フィルム(コートフィルム)を用いて、酸素透過度(OTR)の評価を行った。OTRは、試料フィルムの一部を切り取り、MOCON INC. 製酸素透過率測定装置OX-TRAN 2/20型(検出限界値 $0.01\text{mL}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$)を用いてコートフィルムの樹脂コート層側の湿度90%RH、基材フィルム側の湿度0%RH、温度40°Cの条件下でJIS K7126(等圧法)に記載の方法に準じて測定した。実施例1のコートフィルムの酸素透過度は $0.08\text{mL}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。ここで酸素透過度は、試料フィルムを透過する酸素の単位面積(m^2)、単位時間(day)及び試料フィルム両面間の単位圧力差(atm)当たりの体積を表す。

[0038] 上記コートフィルムに、厚さ $50\mu\text{m}$ の無延伸ポリプロピレンフィルム(三井化学東セロ株式会社製、RXC-21)と、厚さ $15\mu\text{m}$ のポリエステル延伸フィルム(東レ株式会社製「ルミラー」P60)とを、接着剤を用いてドライラミネートにより積層し、多層フィルムを得た。この多層フィルムの層構成は、ポリエステル延伸フィルム/コートフィルム/無延伸ポリプロピレンフィルムであり、上記コートフィルムの樹脂コート層側が、ポリエステル延伸フィルム側になるように積層した。接着剤として、三井化学株式会社「タケラック」A-385/「タケネート」A-50を用い、塗布量を固形分 $4\text{g}/\text{m}^2$ とし、50°Cで5秒間乾燥した。また、乾燥後さらに40°Cで3日間エージングした。

[0039] 上記多層フィルムを用いて、酸素透過度の評価を行った。酸素透過度は $0.09\text{mL}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。すなわち、ラミネーション加工による酸素透過度の上昇は $0.01\text{mL}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ であった。

[0040] <実施例2>

実施例1で得られた樹脂コート層形成前の蒸着フィルムを用いて、実施例1に記載の層構成と条件でラミネーションを行い、多層フィルムを得た。実

実施例 1 と同様の条件で酸素透過度の測定を行ったところ、蒸着フィルムの酸素透過度（ラミネート前 OTR）は $0.07 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、多層フィルム（ラミネート後 OTR）の酸素透過度は $0.11 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。すなわち、ラミネーション加工による酸素透過度の上昇は $0.04 \text{ mL/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であった。

[0041] <実施例 3、4 及び 5>

実施例 1 において、蒸着時の基材フィルムの表面温度を 43°C （実施例 3）、 48°C （実施例 4）、 53°C （実施例 5）にそれぞれ変更し、樹脂コート層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行った。結果を表 1 に示す。いずれの実施例のいずれの評価項目においても良好な性能が確認された。

[0042] <実施例 6、7 及び 8>

実施例 5 において、蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量を 0.45 質量%（実施例 6）、 0.70 質量%（実施例 7）、 0.95 質量%（実施例 8）とした以外は実施例 5 と同様にして、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行った。結果を表 1 に示す。いずれの実施例のいずれの評価項目においても良好な性能が確認された。

[0043] <実施例 9>

実施例 1 において、蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量を 1.05 質量%とし、蒸着時の基材フィルムの表面温度を 38°C とし、樹脂コート層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行った。結果を表 1 に示す。いずれの評価項目においても良好な性能が確認された。

[0044] <実施例 10、11 及び 12>

実施例 1 において、蒸着したアルミニウムの厚み（金属蒸着層の平均厚み）を 95 nm （実施例 10）、 50 nm （実施例 11）、 25 nm （実施例 12）とし、樹脂コート層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行った。結果を表 1

に示す。いずれの実施例のいずれの評価項目においても良好な性能が確認された。

[0045] <実施例 13>

実施例 9 において、蒸着前の基材フィルムに、放電ガスとしてヘリウムを用い、出力 700 W、放電量 $212 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ 、ラインスピード $100 \text{ m} / \text{min}$ でプラズマ処理を行い、また、蒸着時の基材フィルムの表面温度を 53°C とした以外は実施例 9 と同様にして蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行った。結果を表 1 に示す。いずれの評価項目においても良好な性能が確認された。

[0046] <実施例 14>

実施例 13 において、基材フィルムの製造における EVOH の溶融前に合成シリカを添加せず、蒸着時の基材フィルムの表面温度を 38°C とした以外は、実施例 13 と同様にして蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行った。結果を表 1 に示す。いずれの評価項目においても良好な性能が確認された。

[0047] <比較例 1>

実施例 1 において、基材フィルムの製造における EVOH の溶融前に合成シリカを添加せず、蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量を 1.15 質量% とし、樹脂コート層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行った。得られた蒸着フィルムの金属蒸着層の平均粒径は 155 nm であり、蒸着フィルムの酸素透過度は $0.16 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 、多層フィルムの酸素透過度は $0.28 \text{ mL} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ であり、ガスバリアー性の悪化が見られ、性能が不十分であった。

[0048] <比較例 2>

実施例 1 において、基材フィルムの製造における EVOH の溶融前に合成シリカを添加せず、蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量を 0.15 質量% とし、樹脂コート層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様に

して、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行ったが、ガスバリアー性の悪化が見られ、性能が不十分であった。

[0049] <比較例 3>

実施例 2 において、蒸着時の基材フィルムの表面温度を 62℃とした以外は実施例 2 と同様にして、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行ったが、ラミネート前後のガスバリアー性の悪化（OTR悪化）が大きく、性能が不十分であった。

[0050] <比較例 4>

実施例 13 において、蒸着時の基材フィルムの表面温度を 62℃とし、蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量を 0.15 質量%とした以外は実施例 13 と同様にして、蒸着フィルム及び多層フィルムを得、これらの評価を行ったが、ラミネート前後のガスバリアー性の悪化（OTR悪化）が大きく、性能が不十分であった。

[0051] 表 1 において、「無機酸化物」、「プラズマ処理」及び「樹脂コート層」の欄の「○」は、それらを用いた、行った又は形成したことを示し、「×」は、それらを用いなかった、行わなかった又は形成しなかったことを示す。用いた「無機酸化物」は、実施例 1 で用いたものと同じ「合成シリカ」である。

[0052]

[表1]

	無機酸化物	蒸着前の蒸着フィルムに含まれる揮発分の含有量	蒸着時の蒸着フィルムの表面温度	プラズマ処理	樹脂コート層	金属蒸着層の平均厚み	金属蒸着層の平均粒径	ラミネート前OTR	ラミネート後OTR	OTR差
								○/×	○/×	
実施例1	○	0.15	38	×	○/×	70	35	0.08	0.09	0.01
実施例2	○	0.15	38	×	×	70	35	0.07	0.11	0.04
実施例3	○	0.15	43	×	×	70	64	0.09	0.12	0.03
実施例4	○	0.15	48	×	×	70	74	0.09	0.13	0.04
実施例5	○	0.15	53	×	×	70	95	0.10	0.15	0.05
実施例6	○	0.45	53	×	×	70	118	0.13	0.18	0.05
実施例7	○	0.70	53	×	×	70	123	0.15	0.20	0.05
実施例8	○	0.95	53	×	×	70	142	0.15	0.23	0.08
実施例9	○	1.05	38	×	×	70	92	0.11	0.18	0.07
実施例10	○	0.15	38	×	×	95	42	0.05	0.07	0.02
実施例11	○	0.15	38	×	×	50	55	0.60	0.65	0.05
実施例12	○	0.15	38	×	×	25	72	1.21	1.30	0.09
実施例13	○	1.05	53	○	×	70	102	0.11	0.15	0.04
実施例14	×	1.05	38	○	×	70	143	0.16	0.25	0.09
比較例1	×	1.15	53	×	×	70	155	0.16	0.28	0.12
比較例2	×	0.15	53	×	×	70	152	0.06	0.17	0.11
比較例3	○	0.15	62	×	×	70	163	0.18	0.32	0.14
比較例4	○	0.15	62	○	×	70	153	0.16	0.28	0.12

[0053] 表1の結果から示されるように、実施例の蒸着フィルムは、金属蒸着層の電子顕微鏡で測定される平均粒径が150nm以下であり、ラミネーション加工前後でピンホールやクラックの発生を抑えられ、ガスバリアー性の低下を抑制することができる。一方、比較例の蒸着フィルムは、平均粒径が150nmを超えており、ラミネーション加工前後でピンホールやクラックが発

生し、ガスバリアー性が悪化している。

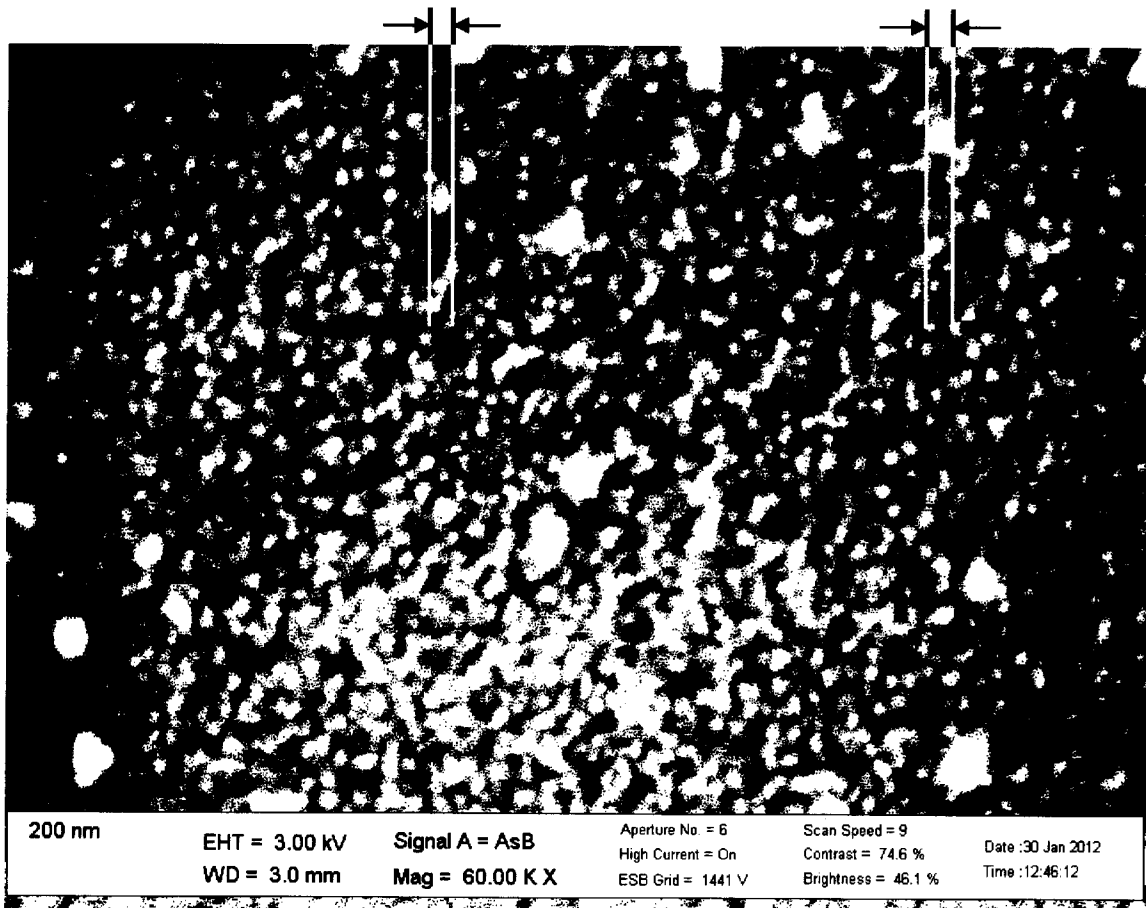
産業上の利用可能性

[0054] 本発明の蒸着フィルムによれば、ラミネーション等の蒸着フィルム加工時にピンホールやクラックの発生を抑え、ガスバリアー性の低下を抑制することができる。従って、当該蒸着フィルムは、包装材料や真空断熱体の材料として、好ましく用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアルコール系重合体を含む基材フィルムと、
 この基材フィルムに積層される金属蒸着層と
 を備える蒸着フィルムであって、
 上記金属蒸着層の電子顕微鏡で測定される平均粒径が、150nm
 以下であることを特徴とする蒸着フィルム。
- [請求項2] 上記金属蒸着層の平均厚みが、30nm以上100nm以下である
 請求項1に記載の蒸着フィルム。
- [請求項3] 上記基材フィルムが無機酸化物をさらに含む請求項1に記載の蒸着
 フィルム。
- [請求項4] 上記金属蒸着層に積層されるポリビニルアルコール系重合体を含む
 樹脂コート層
 をさらに備える請求項1に記載の蒸着フィルム。
- [請求項5] ポリビニルアルコール系重合体以外の熱可塑性樹脂を含む層
 をさらに備える請求項1に記載の蒸着フィルム。
- [請求項6] 請求項1に記載の蒸着フィルムを有する包装材料。
- [請求項7] 請求項1に記載の蒸着フィルムを有する真空断熱体。
- [請求項8] 請求項1に記載の蒸着フィルムの製造方法であって、
 蒸着前の基材フィルムに含まれる揮発分の含有量が、1.1質量%
 以下であることを特徴とする蒸着フィルムの製造方法。
- [請求項9] 請求項1に記載の蒸着フィルムの製造方法であって、
 蒸着時の基材フィルムの表面温度が、60℃以下であることを特徴
 とする蒸着フィルムの製造方法。
- [請求項10] 請求項1に記載の蒸着フィルムの製造方法であって、
 蒸着前の基材フィルムの表面をプラズマ処理することを特徴とする
 蒸着フィルムの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30 (2006.01) i, *B32B15/082* (2006.01) i, *B65D65/40* (2006.01) i, *F16L59/06* (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B27/30, *B32B15/082*, *B65D65/40*, *F16L59/06*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/044549 A1 (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), paragraphs [0046], [0055], [0058], [0101] to [0104] & JP 2008-110604 A & KR 2009-063233 A & CN 101522416 A	1-10
Y	JP 10-122477 A (Matsushita Refrigeration Co.), 15 May 1998 (15.05.1998), paragraphs [0107] to [0113] (Family: none)	1-10
Y	JP 2006-266348 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraph [0008] (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2013 (22.05.13)

Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054138

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-106958 A (Akira KISHIMOTO), 20 June 1984 (20.06.1984), claim 1; page 2, lower left column, line 6; page 2, lower right column, lines 17 to 18 (Family: none)	1-10
Y	JP 3675904 B2 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 13 May 2005 (13.05.2005), paragraphs [0007], [0011], [0015] to [0021] (Family: none)	1-10
Y	JP 63-25615 B2 (Toyobo Co., Ltd.), 26 May 1988 (26.05.1988), claims 1 to 2 (Family: none)	3
Y	JP 61-281147 A (Kuraray Co., Ltd.), 11 December 1986 (11.12.1986), page 5, upper left column, lines 13 to 14 (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, F16L59/06(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. B32B27/30, B32B15/082, B65D65/40, F16L59/06		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/044549 A1（日本合成化学工業株式会社）2008.04.17, [0046], [0055], [0058], [0101]-[0104] & JP 2008-110604 A & KR 2009-063233 A & CN 101522416 A	1-10
Y	JP 10-122477 A（松下冷機株式会社）1998.05.15, 【0107】 - 【0113】（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2006-266348 A（凸版印刷株式会社）2006.10.05, 【0008】（ファミリーなし）	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.05.2013	国際調査報告の発送日 04.06.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 大畑 通隆 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 9443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 59-106958 A (岸本昭) 1984.06.20, 特許請求の範囲第1項, 第2ページ左下欄第6行, 第2ページ右下欄第17-18行 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 3675904 B2 (三菱樹脂株式会社) 2005.05.13, 【0007】, 【0011】, 【0015】 - 【0021】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 63-25615 B2 (東洋紡績株式会社) 1988.05.26, 特許請求の範囲第1-2項 (ファミリーなし)	3
Y	JP 61-281147 A (株式会社クラレ) 1986.12.11, 第5ページ左上欄第13-14行 (ファミリーなし)	8