

(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
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)



(10) 国際公開番号

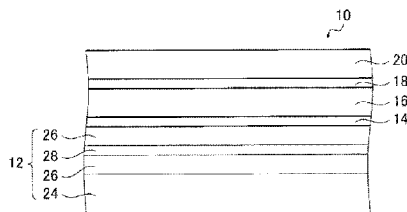
WO 2014/024602 A1

- (51) 国際特許分類:
B65D 65/40 (2006.01) *B32B 27/00* (2006.01)
A61J 1/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068026
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 1 日(01.07.2013)
- (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 2012-178115 2012 年 8 月 10 日(10.08.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩瀬 英二郎(IWASE Eijiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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, 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, KM, 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: PACKAGING MATERIAL TO BE THERMALLY WELDED TO PACKAGE

(54) 発明の名称: 包装材に熱溶着される包装材料

FIG.1



(57) Abstract: A packaging material to be thermally welded to a package, which is characterized by comprising a gas barrier film (12), an intermediate layer (16) that is bonded to the gas barrier film by means of a first adhesive layer (14), and a thermal welding layer (20) that is bonded to the intermediate layer by means of a second adhesive layer (18). This packaging material is also characterized in that: the gas barrier film has a laminated structure wherein one or more combinations of one inorganic layer (28) that has gas barrier properties and one organic layer (26) that serves as a base layer for the inorganic layer are formed on a supporting body (24) so that an organic layer (26) forms the outermost layer; the glass transition temperature of the organic layer is higher than the glass transition temperatures of the intermediate layer and the supporting body of the gas barrier film; and the glass transition temperatures of the intermediate layer and the supporting body of the gas barrier film are higher than the glass transition temperature of the thermal welding layer.

(57) 要約: 包装材に熱溶着される包装材料であって、ガスバリアフィルム(12)と、第1接着剤層(14)によって前記ガスバリアフィルムに接着される中間層(16)と、第2接着剤層(18)によって前記中間層に接着される熱溶着層(20)とを有し、前記ガスバリアフィルムは、支持体(24)の上に、ガスバリア性を有する無機層(28)と、この無機層の下地層となる有機層(26)との組み合わせを1以上形成し、かつ、最上層が有機層(26)である積層構造を有し、さらに、前記有機層のガラス転移温度が、前記中間層およびガスバリアフィルムの支持体よりも高く、前記中間層およびガスバリアフィルムの支持体のガラス転移温度が、前記熱溶着層よりも高いことを特徴とする包装材料。

明 細 書

発明の名称： 包装材に熱溶着される包装材料

技術分野

[0001] 本発明は、医療用の輸液バッグや食品用のチューブなどの包装材に熱溶着される包装材料に関し、詳しくは、これらの包装材に熱溶着されることにより、包装材に高いガスバリア性を付与する包装材料に関する。

背景技術

[0002] 水分や酸素によって変質する薬剤を収容する輸液バッグや、同じく水分や酸素によって劣化する食品を収容するチューブや包装袋では、ガスバリア性が高いことが要求される。

また、隔壁によって分離された2室の一方に水を、他方に薬剤を収容し、使用直前に隔壁を開放して水と薬剤とを混合する輸液バッグが知られている。このような輸液バッグでは、適正な処置を行うために、水と薬剤とが確実に混合されていることが重要であり、目視によって確認できるのが好ましい。このように、内容物の確認が必要な包装容器では、内部の視認性を確保することも要求される。

[0003] このような要求に答えるために、各種の提案がされている。

例えば、特許文献1には、周縁に所定の接着領域を有する2枚のフィルムからなり、少なくとも一方のフィルムの接着領域に、酸素遮断性の金属層を有するガスバリアフィルム（ガス遮断フィルム）を接着する包装体が記載されている。

この包装体は、未使用時にはガスバリアフィルムによって酸素を遮断して、内容物の変質を防止し、使用時には、周縁からガスバリアフィルムを剥離することにより、包装体内部の視認性を確保している。

[0004] また、特許文献2には、隔壁の破断によって連通される複数の2室を有する容器において、その一室に酸素によって変質しやすい製品を収容して、この室をガスバリアフィルム（ガスバリア性外装フィルム）によって密着包装

し、外装フィルムの内側に酸素吸収樹脂層を設けた容器が記載されている。

特許文献3には、隔壁の破断によって連通される粉体収容室と液体収容室とを有する容器において、粉体収容室に剥離可能なガスバリアフィルム（水分と酸素が不透過性のカバーシート）を接着して、ガスバリアフィルムで粉体を保護することが記載されている。

[0005] さらに、特許文献4には、融点、密度およびメルトフローレートが所定の関係を満たすポリエチレン系樹脂で形成される第1の樹脂層と第2の樹脂層とからなる内層と、ナイロン層とPET（ポリエチレンテレフタレート）層とから中間層と、ポリエチレン系樹脂で形成される外層を有する超音波シールが適用されるラミネートチューブ用積層フィルムにおいて、必要に応じて、外層と中間層との間にガスバリアフィルム（バリアー性基材層）を設けることで、この積層フィルムにガスバリア性を付与することが記載されている。

[0006] ところで、非常に高いガスバリア性を有するガスバリアフィルムとして、有機層および無機層を積層した有機／無機積層型（以下、単に『積層型』とも言う）のガスバリアフィルムが知られている。

積層型のガスバリアフィルムとは、PETフィルム等を支持体として、支持体の表面に下地層となる有機層を成膜し、この有機層の上にガスバリア性を発揮する窒化珪素などの無機層を成膜した構成を有するものである。また、無機層の上に、無機層を保護するための有機層を有する場合も有る。

[0007] 積層型のガスバリアフィルムでは、下地の有機層を有することにより、フィルムの全面に割れやヒビ等の無い適正な無機層を成膜することができる。これにより、無機層が有する高いガスバリア性を十分に発揮した、高いガスバリア性を有するガスバリアフィルムを得られる。

また、最上層に有機層を有することにより、硬く、脆い無機層に割れやヒビ等が生じることを防止して、高いガスバリア性を安定して得ることができる。

[0008] このような積層型のガスバリアフィルムを包装容器に利用することも知ら

れている。

例えば、特許文献5には、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレンを含む樹脂バックに、第1の有機層、無機層および第2の有機層を有するバリア層を設けた輸液バッグが記載されている。

また、このバリア層は、基本的に、プラスチックフィルムを支持体として、この支持体の上に、第1の有機層、無機層および第2の有機層を積層して構成される。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平10-277135号公報

特許文献2：特開平10-201818号公報

特許文献3：特開2003-230618号公報

特許文献4：国際公開2003-099557号公報

特許文献5：特開2012-75716号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 前述のように、積層型のガスバリアフィルムは、優れたガスバリア性を有する。

そのため、特許文献1～4に示されるような、医療用の輸液バッグや、食品用のチューブなどに、特許文献5に示されるような積層型のガスバリアフィルムを利用することにより、よりガスバリア性に優れた包装容器が得られることが期待できる。

[0011] ここで、特許文献5に示されるように、積層型のガスバリアフィルムを包装容器に利用する際には、ガスバリアフィルムの表面（支持体となるプラスチックフィルムと逆面）に、接着剤によってプラスチックフィルムからなる熱溶着層を貼着し、この熱溶着層と包装容器とを熱溶着（ヒートシール（熱シール））ことが考えられる。

しかしながら、本発明者の検討によれば、積層型のガスバリアフィルムを包装容器に熱溶着すると、積層型のガスバリアフィルムが有する優れたガスバリア性が得られない場合が、多々、生じる。

[0012] 本発明の目的は、前記従来技術の問題点を解決することにより、優れたガスバリア性能を有する有機／無機積層型のガスバリアフィルムを、医療用の輸液バッグや、食品用のチューブや包装袋などの包装材に熱溶着することにより、有機／無機積層型のガスバリアフィルムが有する優れたガスバリア性を発揮して、これらの包装材に優れたガスバリア性を付与することができる包装材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するために、本発明の包装材料は、包装材に熱溶着される包装材料であって、

ガスバリアフィルムと、第1接着剤層によってガスバリアフィルムに接着される中間層と、第2接着剤層によって中間層に接着される熱溶着層とを有し、

ガスバリアフィルムは、支持体の上に、ガスバリア性を有する無機層と、この無機層の下地層となる有機層との組み合わせを1以上形成し、かつ、最上層が有機層である積層構造を有し、

さらに、有機層のガラス転移温度が、中間層およびガスバリアフィルムの支持体よりも高く、中間層およびガスバリアフィルムの支持体のガラス転移温度が、熱溶着層よりも高いことを特徴とする包装材料を提供する。

[0014] このような本発明の包装材料において、第1接着剤層から熱溶着層までの厚さが、100 μ m以下であるのが好ましい。

また、中間層と、ガスバリアフィルムの支持体とが、同じ材料で形成されるのが好ましい。

また、全ての有機層が同じ材料で形成されるのが好ましい。

また、熱溶着層の厚さが60 μ m以下であるのが好ましい。

また、中間層の厚さが20 μ m以下であるのが好ましい。

また、有機層が、アクリル樹脂およびメタクリル樹脂の少なくとも一方からなる層であるのが好ましい。

また、無機層が、窒化珪素からなる層であるのが好ましい。

また、熱溶着層が、ポリエチレンもしくはポリプロピレンからなる層であるのが好ましい。

さらに、中間層が、ポリエチレンテレフタレートからなる層であるのが好ましい。

発明の効果

[0015] 上記構成を有する本発明の包装材料は、医療用の輸液バッグ、食品用のチューブや包装袋等の包装材に熱溶着することにより、有機／無機積層型のガスバリアフィルムが有する優れたガスバリア性を、これらの包装材バック等に付与することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の包装材料の一例を概念的に示す図である。

[図2]本発明の包装材料に利用されるガスバリアフィルムの一例を概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の包装材料について、添付の図面に示される好適実施例を基に、詳細に説明する。

[0018] 図1に、本発明の包装材料の一例を概念的に示す。

図1に示す包装材料10は、基本的に、ガスバリアフィルム12と、第1接着剤層14と、中間層16と、第2接着剤層18と、熱溶着層20とを有して構成される。

また、本発明において、ガスバリアフィルム12は、支持体24の上に、ガスバリア性を発揮する無機層28と、この無機層28の下地層（アンダーコート層）となる有機層26との組み合わせを、1以上、形成し、かつ、最上層（表面）に保護層としての有機層26を形成した、前述の有機／無機積層型（以下、単に『積層型』とも言う）のガスバリアフィルムである。

[0019] 図示例の包装材料 10 においては、ガスバリアフィルム 12 は、支持体 24 の上に有機層 26 を有し、その上に無機層 28 を有し、その上に有機層 26 を有する、有機層と無機層とを 3 層有する、3 層の積層構成である。

すなわち、ガスバリアフィルム 12 において、支持体 24 の上の有機層 26 は無機層 28 の下地層で、無機層 28 の上の有機層 26 は、無機層 28 を保護する保護層である。

[0020] このような本発明の包装材料 10 は、医療用の輸液バッグ、食品用のチューブや包装袋などに熱溶着されることにより、包装容器に、例えば、水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のような高いガスバリア性を付与するものである。

なお、本発明の包装材料において、熱溶着される包装材は、前述の輸液バッグや食品用のチューブや包装袋に限定はされない。すなわち、本発明の包装材料は、薬剤等の医療用以外の液体を収容するバック、食品以外の物品を収容するチューブや包装袋（収容袋）、包装用フィルムなどの包装用のシート状物、物品を収容する筐体（ケース）やパッケージなど、各種の物品、特に水分や酸素等によって劣化する物品を包装あるいは収容する、各種の包装材（以下、これらをまとめて『包装材』とも言う）に利用可能である。

[0021] また、本発明の包装材料において、ガスバリアフィルムは、図 1 に示されるような 3 層構成に限定はされない。すなわち、より高いガスバリア性を得るために、無機層 28 と、この無機層 28 の下地層となる有機層 26 との組み合わせを、複数有してもよい。

一例として、図 2 に示すように、支持体 24 の上に、下地層としての有機層 26 を有し、その上に無機層 28 を有し、その上に下地層としての有機層 26 を有し、その上に無機層 28 を有し、その上の最上層に保護層としての有機層 26 を有する、5 層の積層構成を有するガスバリアフィルムであってもよい。すなわち、図 2 に示すガスバリアフィルムは、無機層 28 と、下地の有機層 26 との組み合わせを、2 つ有する。

また、さらに高いガスバリア性を得るために、無機層 28 と、下地の有機

層 2 6 との組み合わせを、3 以上、有するガスバリアフィルムであってもよい。

[0022] 本発明の包装材料 1 0 において、ガスバリアフィルム 1 2 は、支持体 2 4 の上に、有機層 2 6 と無機層 2 8 とを、交互に積層してなるものである。

このようなガスバリアフィルム 1 2 において、支持体 2 4 には、限定はなく、積層型のガスバリアフィルムに限らず、各種のガスバリアフィルムの支持体として利用されている、公知のシート状物が、各種、利用可能である。

[0023] 支持体 2 4（基板（基材））としては、具体的には、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）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリメタクリレートなどの、各種のプラスチック（高分子材料）からなるプラスチックフィルムが、好適に例示される。

また、本発明においては、このようなプラスチックフィルムの表面に、保護層、接着層、光反射層、反射防止層、遮光層、平坦化層、緩衝層、応力緩和層等の、各種の機能を得るための層（膜）が形成されているものを、支持体 2 4 として用いてもよい。

[0024] なお、後に詳述するが、本発明の包装材料においては、この支持体 2 4 は、ガラス転移温度（ガラス転移点 T_g ）が、有機層 2 6 よりも低く、熱溶着層 2 0 よりも高い。

ここで、後述する中間層 1 6 のガラス転移温度も、有機層 2 6 よりも低く、熱溶着層 2 0 よりも高い。さらに、支持体 2 4 のガラス転移温度は、中間層 1 6 と同じ、もしくは、ほぼ同じであるのが好ましい。中でも特に、支持体 2 4 と中間層 1 6 とが、同じ材料で形成されるのが好ましい。

[0025] ガスバリアフィルム 1 2 において、前述のように、支持体 2 4 の上には、無機層 2 8 の下地層としての有機層 2 6 を有する。さらに、ガスバリアフィルム 1 2 の最上層には、保護層としての有機層 2 6 を有する。

有機層 2 6 は、有機化合物からなる層（有機化合物を主成分とする層（膜

)) で、基本的に、モノマーおよび／またはオリゴマーを、架橋（重合）したものである。

[0026] 支持体 24 の上の有機層 26 は、ガスバリア性を発揮する無機層 28 を適正に形成するための、下地層として機能する。

このような下地の有機層 26 を有することにより、支持体 24 の表面の凹凸や、支持体 24 の表面に付着している異物等を包埋して、無機層 28 の成膜面を、無機層 28 の成膜に適した状態にできる。これにより、支持体 24 の表面の凹凸や異物の影のような、無機層 28 となる無機化合物が着膜し難い領域を無くし、基板の表面全面に、隙間無く、適正な無機層 28 を成膜することが可能になる。

[0027] また、最上層の有機層 26 は、無機層 28 を保護する保護層である。

無機層 28 は、窒化珪素等の無機化合物からなる層であり、硬く、脆い。そのため、他の部材と接触したり、何らかの衝撃等を受けることにより、容易に割れやヒビ等の損傷が生じてしまう。

無機層 28 は、ガスバリアフィルム 12 において、主にガスバリア性を発揮するものである。従って、無機層 28 が損傷すると、損傷箇所から水分や酸素等が透過可能になってしまい、ガスバリア性が大幅に低下してしまう。

これに対し、最上層に保護層として作用する有機層 26 を有することにより、接触や衝撃に起因する無機層 28 の損傷を防止できる。

[0028] すなわち、本発明の包装材料 10 で用いる（有機／無機）積層型のガスバリアフィルム 12 においては、無機層 28 の下地層となる有機層 26 と、無機層 28 の保護層となる有機層 26 とを有することにより、隙間無く全面に適正な無機層 28 を成膜して、かつ、この無機層 28 の損傷を防止することができる。

そのため、積層型のガスバリアフィルム 12 は、無機層 28 が有する優れたガスバリア性を発揮する、例えば水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のような高いガスバリア性を有する高性能なガスバリアフィルムを、安定して得ることができる。

[0029] 本発明の包装材料 10 に用いられるガスバリアフィルム 12 において、有機層 26 の形成材料には、限定はなく、公知の有機化合物（樹脂／高分子化合物）が、各種、利用可能である。

具体的には、ポリエステル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸－マレイン酸共重合体、ポリスチレン、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、セルロースアシレート、ポリウレタン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、フルオレン環変性ポリエステル、アクリロイル化合物、などの熱可塑性樹脂、あるいはポリシロキサン、その他の有機珪素化合物の膜が好適に例示される。これらは、複数を併用してもよい。

[0030] 中でも、ガラス転移温度や強度に優れる等の点で、ラジカル重合性化合物および／またはエーテル基を官能基に有するカチオン重合性化合物の重合体から構成された有機層 26 は、好適である。

中でも特に、上記ガラス転移温度や強度に加え、屈折率が低い、透明性が高く光学特性に優れる等の点で、アクリレートおよび／またはメタクリレートのモノマーやオリゴマーの重合体を主成分とするアクリル樹脂やメタクリル樹脂は、有機層 26 として好適に例示される。

その中でも特に、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（DPGDA）、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（TMP TA）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（DPHA）などの、2 官能以上、特に 3 官能以上のアクリレートおよび／またはメタクリレートのモノマーやオリゴマーの重合体を主成分とするアクリル樹脂やメタクリル樹脂は、好適に例示される。また、これらのアクリル樹脂やメタクリル樹脂を、複数、用いるのも好ましい。

[0031] ここで、後に詳述するが、本発明の包装材料 10 においては、有機層 26 のガラス転移温度は、支持体 24 および中間層 16 よりも高い。具体的には

、有機層 26 のガラス転移温度は、支持体 24 および中間層 16 のガラス転移温度よりも 70℃以上高いのが好ましい。また、前述のように、支持体 24 および中間層 16 のガラス転移温度は、熱溶着層 20 よりも高い。具体的には、支持体 24 および中間層 16 のガラス転移温度は、熱溶着層 20 のガラス転移温度よりも 70℃以上高いのが好ましい。従って、包装材料 10 において、接着剤層を除く各層のガラス転移温度（各層の形成材料のガラス転移温度）は、

熱溶着層 20 < 支持体 24 および中間層 16 < 有機層 26

となる。すなわち、本発明の包装材料 10 においては、無機層 28 を中心として（有機層／無機層の繰り返しを複数有する場合には、最外の有機層 26 から）、外方向に向かうにしたがって、各層のガラス転移温度が低くなる。

なお、有機層 26 のガラス転移温度は、当然、無機化合物からなる層である無機層 28 よりも低い。

[0032] 本発明の包装材料 10 は、熱溶着層 20 によって、輸液バッグや食品用の包装袋などの包装材に熱溶着（熱融着）される。

本発明の包装材料 10 は、このように、無機層 28 を中心として、外方向に向かうにしたがって、各層のガラス転移温度が低くなる構成を有することにより、熱溶着を行う際に、熱溶着層 20 が熱で軟化して変形することに起因する無機層 28 の損傷を防止して、安定して目的とするガスバリア性を発揮することができる。

以上の点に関しては、後に詳述する。

[0033] 有機層 26 の厚さには限定は無いが、0.5～5 μm とするのが好ましい。

有機層 26 の厚さを 0.5 μm 以上とすることにより、支持体 24 の表面の凹凸や、支持体 24 の表面に付着した異物を好適に包埋して、有機層 26 の表面すなわち無機層 28 の成膜面を平坦化できる。

また、有機層 26 の厚さを 5 μm 以下とすることにより、有機層 26 が厚すぎることに起因する、有機層 26 のクラックや、ガスバリアフィルム 12

のカール等の問題の発生を、好適に抑制することができる。

以上の点を考慮すると、有機層 26 の厚さは、1～3 μm とするのが、より好ましい。

[0034] なお、本発明において、ガスバリアフィルム 12 は、複数の有機層 26 を有するが、各有機層 26 の厚さは、同じでも、互いに異なってもよい。

また、各有機層 26 の形成材料は、同じでも異なってもよい。しかしながら、本発明の包装材料 10 においては、後述する無機層 28 の損傷防止や、生産性等の観点から、全ての有機層 26 を、同じ材料で形成するのが好ましい。

[0035] このような有機層 26 は、公知の方法で成膜（形成）すればよい。

例えば、有機溶剤、有機層 26 となる有機化合物、界面活性剤などを含む塗料を調製して、この塗料を塗布、乾燥した後、架橋する、いわゆる塗布法によって成膜する。

[0036] 無機層 28 は、無機化合物からなる層（無機化合物を主成分とする層（膜））である。

本発明の包装材料 10 に用いられるガスバリアフィルム 12 において、無機層 28 は、目的とするガスバリア性を、主に発揮するものである。

[0037] 無機層 28 の形成材料には、限定はなく、ガスバリア性を発揮する無機化合物からなる層が、各種、利用可能である。

具体的には、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化インジウムスズ（ITO）などの金属酸化物； 窒化アルミニウムなどの金属窒化物； 炭化アルミニウムなどの金属炭化物； 酸化珪素、酸化窒化珪素、酸炭化珪素、酸化窒化炭化珪素などの珪素酸化物； 窒化珪素、窒化炭化珪素などの珪素窒化物； 炭化珪素等の珪素炭化物； これらの水素化物； これら 2 種以上の混合物； および、これらの水素含有物等の、無機化合物からなる膜が、好適に例示される。

特に、窒化珪素、酸化珪素、酸窒化珪素、酸化アルミニウムは、透明性が高く、かつ、優れたガスバリア性を発揮できる点で、ガスバリアフィルムに

は、好適に利用される。中でも特に、窒化珪素は、優れたガスバリア性に加え、透明性も高く、好適に利用される。

[0038] 本発明において、無機層 28 の厚さには、限定はない。すなわち、無機層 28 の膜厚は、形成材料に応じて、目的とするガスバリア性を発揮できる厚さを、適宜、決定すればよい。なお、本発明者の検討によれば、無機層 28 の厚さは、10～200 nm とするのが好ましい。

無機層 28 の厚さを 10 nm 以上とすることにより、十分なガスバリア性能を安定して発揮する無機層 28 が形成できる。また、無機層 28 は、一般的に脆く、厚過ぎると、割れやヒビ、剥がれ等を生じる可能性が有るが、無機層 28 の厚さを 200 nm 以下とすることにより、割れが発生することを防止できる。

また、このような点を考慮すると、無機層 28 の厚さは、15～100 nm とするのが好ましく、特に、20～75 nm とするのが好ましい。

また、図 2 に示す例のように、ガスバリアフィルムが複数の無機層 28 を有する場合には、各無機層 28 の厚さは、同じでも異なってもよい。

[0039] なお、本発明において、ガスバリアフィルム 12 が複数の無機層 28 を有する場合には、各無機層 28 の厚さは、同じでも、互いに異なってもよい。

また、ガスバリアフィルム 12 が複数の無機層 28 を有する場合には、各無機層 28 の形成材料も、同じでも異なってもよい。

[0040] 本発明の包装材料 10（ガスバリアフィルム 12）において、無機層 28 の成膜方法には、限定はなく、形成する無機層 28 に応じて、公知の無機層（無機膜）の成膜方法が、各種、利用可能である。

具体的には、CCP-CVD や ICP-CVD 等のプラズマ CVD、マグネトロンスパッタリングや反応性スパッタリング等のスパッタリング、真空蒸着などの気相成膜法が、好適に例示される。

[0041] 本発明の包装材料 10 において、ガスバリアフィルム 12 の上には、第 1 接着剤層 14 によって、中間層 16 が接着される。

中間層 16 は、本発明の包装材料 10 を、輸液バッグなどの包装材に熱溶

着する際に、無機層 28 が損傷するのを防止するための層である。

前述のように、本発明の包装材料 10 においては、中間層 16 は、前記支持体 24 と同様に、ガラス転移温度が、有機層 26 よりも低く、かつ、熱溶着層 20 よりも高い。さらに、中間層 16 のガラス転移温度は、支持体 24 と、同じ、もしくは、ほぼ同じであるのが好ましく、中間層 16 と支持体 24 とが、同じ材料で形成されるのが、より好ましい。

この中間層 16 に関しては、後に詳述する。

[0042] また、本発明の包装材料 10 において、中間層 16 の上には、第 2 接着剤層 18 によって、熱溶着層 20 が接着される。

前述のように、本発明の包装材料 10 は、包装材の表面に熱溶着（ヒートシール／熱シール）される。熱溶着層 20 は、この熱溶着を行うための層（シーラント層）である。

従って、熱溶着層 20 は、基本的に、本発明の包装材料 10 が熱溶着される輸液バッグ等の包装材の形成材料（包装材の表面の形成材料）と同じ材料で形成される。すなわち、包装材がポリエチレン（PE）製である場合には、熱溶着層 20 としては PE 製のシート状物（フィルム状物）を用いればよく、包装材がポリプロピレン（PP）製である場合には、熱溶着層 20 としては PP 製のシート状物を用いればよい。

[0043] 本発明の包装材料 10 において、ガスバリアフィルム 12 は、ガスバリア性を発揮する無機層 28 の下地層として有機層 26 を有し、かつ、最上層に無機層 28 の保護層としての有機層 26 を有する、積層型のガスバリアフィルムである。この積層型のガスバリアフィルム 12 は、非常に高いガスバリア性、例えば水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のような、高いガスバリア性を有する。

そのため、この積層型のガスバリアフィルム 12 を輸液バッグや食品用の包装袋などの包装材に利用することにより、ガスバリア性の高い包装材を得ることができ、水分や酸素による薬剤や食品の劣化を大幅に防止できることが考えられる。

[0044] ここで、特許文献5にも示されるように、積層型のガスバリアフィルム12を包装材料に用いる場合には、最上層の有機層26の表面に、包装材料と同じ材料のシート状物（フィルム）を熱溶着層として接着剤で接着し、熱溶着層とを接触した状態でガスバリアフィルム12と包装材料とを積層して、ガスバリアフィルム12の支持体24側から押圧しつつ加熱し、包装材料の表面と熱溶着層とを熱溶着する方法が考えられる。

ところが、本発明者の検討によれば、このような方法で、単純に積層型のガスバリアフィルム12を包装材料に熱溶着すると、ガスバリアフィルム12が有する優れたガスバリア性が得られない場合が、多々、生じる。

[0045] 本発明者は、鋭意検討の結果、このガスバリア性の低下の原因が、加熱による熱溶着層の変形（収縮／膨張）に起因することを見出した。

具体的には、包装材料とガスバリアフィルム12との熱溶着の際に、熱溶着層が変形するために、この変形の力を受けてガスバリアフィルム12の無機層28が損傷し、これにより、ガスバリアフィルム12のガスバリア性が大きく低下することを見出した。

[0046] ガスバリアフィルム12は、最上層に有機層26を有する。

この最上層の有機層26を有することにより、ガスバリアフィルム12のハンドリングや、ガスバリアフィルム12を使用する過程などで、主にガスバリア性を発揮する無機層28が損傷することを防止できる。

すなわち、ガスバリアフィルム12は、この最上層の有機層26を有することにより、前述の水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のような高いガスバリア性能を、安定して発揮することが可能になる。

言い換えれば、最上層の有機層26を有さないガスバリアフィルムでは、使用時等に無機層28にヒビや割れ等の損傷が生じ、水分やガスが損傷部から通過してしまい、ガスバリア性が大幅に低下してしまう。すなわち、最上層の有機層26を有さないガスバリアフィルムでは、前述のような高いガスバリア性を確保することは、困難である。

[0047] ここで、本発明者の検討によれば、（有機／無機）積層型のガスバリアフ

ィルム 12 を、包装材との熱溶着する場合には、最上層の有機層 26 は、ある程度、高いガラス転移温度を有するのが好ましい。

特に、最上層の有機層 26 は、120℃以上のガラス転移温度を有するのが好ましい。

[0048] すなわち、前述のように、包装材と熱溶着するための熱溶着層は、接着剤層によって最上層の有機層 26 に接着される。ここで、最上層の有機層 26 のガラス転移温度が低いと、接着剤層の溶剤を乾燥する際の熱で軟化してしまい、無機層 28 の保護層として十分な機能を果たさなくなってしまう。

また、熱溶着層と包装材とを熱溶着する際には、高温に加熱して、かつ、加圧を行う必要が有る。特に、生産性を考慮して、短時間での熱溶着を行うためには、熱溶着層の溶融温度よりも、遥かに高い温度で加熱を行うのが好ましい。この際に、最上層の有機層 26 のガラス転移温度が低いと、熱溶着層と無機層 28 との間で、熱によって有機層 26 が膨張して、両層を押圧してしまい、無機層 28 の損傷の原因となってしまう。

さらに、積層型のガスバリアフィルム 12 において、無機層 28 は、通常、プラズマ CVD やスパッタリング等で形成される。そのため、無機層 28 の下地層となる有機層 26 には、プラズマ耐性が要求され、ある程度、高いガラス転移温度を有するのが好ましい。ここで、ガスバリアフィルム 12 は、複数の有機層 26 を有する。生産性を考慮すれば、全ての有機層 26 を同じ材料で形成するのが好ましいので、最上層の有機層 26 も、ある程度、高いガラス転移温度を有するのが好ましい。

[0049] 以上のように、積層型のガスバリアフィルム 12 を、包装材に熱溶着する場合には、ある程度、高いガラス転移温度を有する有機層 26 に、熱溶着層を接着するのが好ましい。

ここで、生産性を考慮して、短時間での熱溶着を可能にするためには、熱溶着層は、低い温度で溶融するのが好ましい。

熱溶着時に、熱溶着層は、変形する。ところが、高いガラス転移温度を有する有機層 26 は、熱には強いが、硬いので、応力には弱い。また、熱溶着

層と有機層 26 とは、接着剤によって強く接着されている。そのため、熱溶着層の変形によって、有機層 26 も変形し、さらには損傷してしまう。

[0050] この有機層 26 の変形および損傷は、隣接し、かつ、強く密着している無機層 28 にも伝達される。無機層 28 は、窒化珪素等の無機化合物からなるものであり、有機層 26 よりも高いガラス転移温度を有し、より、硬く脆い。

その結果、有機層 26 の変形および破壊が伝達された無機層 28 にも、変形させようとする無理な力が掛かって、無機層 28 に割れやヒビ等の損傷が生じてしまう。

無機層 28 が損傷すると、此处から水分や酸素が透過可能となってしまうので、ガスバリア性が低下してしまう。特に、積層型のガスバリアフィルム 12 では、水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のような高いガスバリア性を有するため、若干、無機層 28 が損傷しただけでも、非常に大きな性能の低下になる。

[0051] これに対し、本発明の包装材料 10 は、熱溶着層 20 とガスバリアフィルム 12 との間に、中間層 16 を有する。また、中間層 16 およびガスバリアフィルム 12 の支持体 24 のガラス転移温度が、有機層 26 よりも低く、かつ、熱溶着層 20 よりも高い。

従って、包装材料 10 を構成する各層（接着剤層を除く各層）のガラス転移温度は、

熱溶着層 20 < 支持体 24 および中間層 16 < 有機層 26

となる。すなわち、本発明の包装材料 10 においては、無機層 28 を中心として、外方向に向かうにしたがって、各層のガラス転移温度が低くなる。言い換えれば、本発明の包装材料 10 においては、無機層 28 を中心として、外方向に向かうにしたがって、各層の加熱による軟化性が高くなる。

本発明の包装材料 10 は、このような構成を有することにより、包装材との熱溶着を適正に行うことを可能とし、かつ、熱溶着の際に熱溶着層 20（最上の有機層 26）が変形しても、無機層 28 の損傷を防止できる。

[0052] すなわち、熱溶着層 20 と有機層 26 との間に、ガラス転移温度が、熱溶着層 20 より高く、かつ、有機層 26 よりも低い中間層 16 を有する。そのため、包装材料 10 を包装材と熱溶着する際に、加熱によって熱溶着層 20 が大きく変形しても、中間層 16 が、熱溶着層 20 の変形を緩衝する緩衝層として作用する。その結果、熱溶着層 20 から有機層 26 に伝わる、熱溶着層 20 の変形および力を、大幅に低減できる。しかも、有機層 26 は、中間層 16 よりも高いガラス転移温度を有するので、有機層 26 から無機層 28 に伝わる、熱溶着層 20 の変形および力も、大幅に低減できる。

そのため、熱溶着層 20 の収縮が無機層 28 に伝わっても、伝わる変形量は小さく、かつ、その力は弱いので、無機層 28 にヒビや割れ等の損傷が生じることを防止できる。

さらに、熱溶着層 20 が、最も低いガラス転移温度を有するので、包装材料 10 を包装材と熱溶着する際に、熱溶着層 20 以外の層が熱によって損傷することも防止できる。

[0053] また、本発明の包装材料においては、中間層 16 のみならず、ガスバリアフィルム 12 の支持体 24 も、ガラス転移温度が、有機層 26 よりも低く、かつ、熱溶着層 20 よりも高い。すなわち、中間層 16 と支持体 24 とは、包装材料 10 を構成する各層の中で、同等のガラス転移温度を有する。

包装材料 10 の熱溶着は、通常、熱溶着層 20 を包装材に密着して、支持体 24 を加熱することによって行う。この際において、中間層 16 のガラス転移温度が、支持体 24 よりも大幅に高いと、熱溶着を行う際に、ガスバリアフィルム 12 の変形に対して、中間層 16 が、変形を抑制する方向に働く。すなわち、中間層 16 が、最上層の有機層 26 と無機層 28 とを保持する形になってしまう。その結果、支持体 24 の変形に、下地の有機層 26 と無機層 28 が追従できなくなってしまう、やはり、無機層 28 を損傷してしまう結果になる。

これに対し、中間層 16 と支持体 24 とが、同等のガラス転移温度を有することにより、中間層 16 も支持体と同様に変形するので、上記不都合も無

くして、より好適に無機層 28 の損傷を防止できる。

[0054] 以上の点を考慮すると、中間層 16 と支持体 24 とのガラス転移温度は、同じ、もしくは、ほぼ同じであるのが好ましい。

特に、支持体 24 が P E T である場合には、中間層 16 も同じ P E T で形成する等、中間層 16 と支持体 24 とを、同じ材料で形成するのが、より好ましい。

[0055] ここで、支持体 24 と、下地となる有機層 26 とを、共に、ガラス転移温度が同等に高い材料で形成することにより、熱溶着の際の支持体 24 の変形を防ぐという考え方も有る。

しかしながら、下地となる有機層 26 に求められるプラズマ耐性を十分に発揮でき、また、溶着時の膨張を完全に抑制できるガラス転移温度は、200℃程度である。このような高いガラス転移温度を有し、かつ、透明性を有するプラスチックフィルムは、透明ポリイミド等に限定され、非常に高価になってしまう。そのため、この選択は、現実的では無い。

[0056] なお、この熱溶着の際の熱溶着層 20 の変形に起因する無機層 28 の損傷の問題は、最上層が有機層 26 で、かつ、水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のような高いガスバリア性を有する、積層型のガスバリアフィルム 12 に特有の問題である。

[0057] 特許文献 4 に示されるような、支持体に、直接、無機層 28 を成膜してなるガスバリアフィルムは、根本的に、表面が有機層 26 である積層型のガスバリアフィルム 12 のような高いガスバリア性を有さない。

他方、前述のように、下地層の有機層 26 を有しても、保護層としての有機層 26 を有さない積層型のガスバリアフィルムは、表面が無機層 28 であるので、ハンドリングの際や、各種の処理を行う際に、無機層 28 の損傷を避けることが困難である。そのため、結果的に、このガスバリアフィルムも、根本的に、表面が有機層 26 である積層型のガスバリアフィルム 12 のような高いガスバリア性を有さない。

[0058] そのため、これらのガスバリアフィルムでは、熱溶着層の変形によって、

多少、無機層 28 が損傷しても、ガスバリア性の低下は少なく、性能上の問題にはならない。すなわち、これらのガスバリアフィルムの表面に熱溶着層を設けた包装材料では、熱溶着層の変形に起因する性能低下は、殆ど生じず、問題にはならない。従って、これらのガスバリアフィルムでは、熱溶着層 20 の下層に、本発明のような中間層 16 を設けても、無意味であり、余分な層が 1 層、増えて、コストが高くなり、さらに、包装材への熱溶着性が低下するだけである。

これに対し、最上層が有機層 26 で、かつ、水蒸気透過率が $1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のような高いガスバリア性を有する、積層型のガスバリアフィルム 12 では、前述のように、少しの無機層 28 の損傷でも、大きなガスバリア性すなわち性能の低下になる。そのため、中間層 16 を有することの効果は、非常に大きい。

[0059] 本発明の包装材料 10 において、中間層 16 の形成材料には、限定はなく、ガラス転移温度が、熱溶着層 20 よりも高く、かつ、有機層 26 よりも高い材料（シート状物（フィルム））が、各種、利用可能である。

一例として、ガスバリアフィルム 12 の支持体 24 が PET あるいは PEN（ポリエチレンナフタレート）で、有機層 26 が（メタ）アクリル系の樹脂で、無機層 28 が窒化珪素等の珪素化合物で、包装材の形成材料が PE や PP である場合には、中間層 16 として、PET フィルム、PEN フィルム、ナイロンフィルム等が好適に利用される。

なお、中間層 16 は、支持体 24 と同じ材料で形成するのが好ましいのは、前述の通りである。従って、この例では、支持体 24 が PET である場合には、中間層 16 として PET フィルムを用い、支持体 24 が PEN である場合には、中間層 16 として PEN フィルムを用いるのが好ましい。

[0060] 前述のように、本発明の包装材料 10 は、ガラス転移温度が、『熱溶着層 $20 < \text{支持体 } 24 \text{ および中間層 } 16 < \text{有機層 } 26$ 』の関係を満たす。

ここで、層を構成する材料（層を構成する材料の組成）によっては、ガラス転移温度を有さない場合がある（ガラス転移温度を定義できない場合がある）。

る)。

本発明の包装材料 10 においては、中間層 16、熱溶着層 20、支持体 24、および有機層 26 の 1 以上で、このような材料を用いる場合には、ガラス転移温度に変えて、軟化温度（軟化点 T_s ）もしくは融点（ T_m ）を用いる。なお、軟化温度および融点の両方が定義できる場合には、軟化温度を用いる。

[0061] また、中間層 16 の厚さにも限定はなく、中間層 16 の形成材料に応じて、前述の熱溶着層 20 の収縮や動きを緩和する作用を発揮できる厚さを、適宜、選択すればよい。

ここで、後に詳述するが、第 1 接着剤層 14 から熱溶着層 20 までの厚さが、厚すぎると、本発明の包装材料 10 のガスバリア性が低下してしまう。

この点を考慮すると、中間層 16 の厚さは、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、特に、 $15\sim 8\ \mu\text{m}$ が好ましい。

[0062] 中間層 16 をガスバリアフィルム 12 に接着する第 1 接着剤層 14 は、公知の接着剤からなる層であり、ガスバリアフィルム 12（有機層 26）に中間層 16 を接着可能な接着剤が、全て利用可能である。なお、包装材料 10 の光学特性を考慮すると、透明性に優れた接着剤が好ましく利用される。

また、第 1 接着剤層 14 の厚さには限定はなく、ガスバリアフィルム 12 に中間層 16 を確実に接着できる厚さを、適宜、選択すればよい。

ここで、前述のように、第 1 接着剤層 14 から熱溶着層 20 までは厚すぎると、本発明の包装材料 10 のガスバリア性が低下してしまう。従って、第 1 接着剤層 14 は、薄い方が好ましく、特に、 $10\ \mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。

[0063] 前述のように、熱溶着層 20 の形成材料は、基本的に、本発明の包装材料 10 が熱溶着される輸液バッグなどの包装材の形成材料と同じ材料が用いられる。

すなわち、包装材料 10 が熱溶着される包装材が PE 製であれば、熱溶着層 20 は PE 性のフィルムで形成すればよく、包装材料 10 が熱溶着される

包装材がPP製であれば、熱溶着層20はPP性のフィルムで形成すればよい。

[0064] また、熱溶着層20の厚さにも限定はなく、熱溶着層20の形成材料に応じて、本発明の包装材料10が熱溶着される包装材の形状や状態等に応じて、確実に熱溶着できる厚さを、適宜、選択すればよい。

ここで、前述のように、第1接着剤層14から熱溶着層20までの厚さが厚すぎると、本発明の包装材料のガスバリア性が低下してしまう。この点を考慮すると、熱溶着層20の厚さは、60 μ m以下が好ましく、特に、50 $\sim$ 10 μ mが好ましい。

[0065] 熱溶着層20を中間層16に接着する第2接着剤層18は、熱溶着層20を中間層16を接着可能な接着剤が、全て利用可能であり、また、第1接着剤層14と同様に、透明性に優れた接着剤が好ましく利用される。

また、第2接着剤層18の厚さには、限定はなく、中間層16に熱溶着層20を確実に接着できる厚さを、適宜、選択すればよい。

また、前述のように、第1接着剤層14から熱溶着層20までが厚すぎると、本発明の包装材料のガスバリア性が低下してしまう。従って、第2接着剤層18は、薄い方が好ましく、特に、10 μ m以下とするのが好ましい。

[0066] 前述のように、第1接着剤層14から熱溶着層20までが厚すぎると、本発明の包装材料10のガスバリア性が低下してしまう。

すなわち、第1接着剤層14から熱溶着層20までの各層は、基本的に、ガスバリア性を有さない。従って、これらの各層の端面からは、水分や酸素が侵入して、侵入した水分等が本発明の包装材料10が熱溶着される包装材の内部に侵入してしまう。そのため、第1接着剤層14から熱溶着層20までが厚すぎると、この端面から侵入する水分や酸素の量が増大してしまい、包装材料10のガスバリア性が、大幅に低下してしまう。

言い換えれば、第1接着剤層14から熱溶着層20までが厚すぎると、特許文献4等に表示されるガスバリアフィルムなど通常では不要な中間層16を、1層、増やしてまで、ガスバリア性に優れる積層型のガスバリアフィルム

12を用いる意味が無くなってしまう。

[0067] ここで、第1接着剤層14から熱溶着層20までの厚さが100 μ mを超えると、端面から侵入する水分等によるガスバリア性の低下は、非常に大きくなる。

そのため、本発明の包装材料10においては、第1接着剤層14から熱溶着層20までの厚さは、100 μ m以下であるのが好ましく、80 μ m以下がより好ましく、特に、60 μ m以下が好ましい。

[0068] 以上、本発明の包装材料について詳細に説明したが、本発明は、上記実施例に限定はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行なってもよいのは、もちろんである。

実施例

[0069] 以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明を、より詳細に説明する。

[実施例1]

支持体24の上に、下地層としての有機層26、無機層28、および、最上層の保護層としての有機層26を有するガスバリアフィルム12を作製した。

[0070] 支持体24は、幅1000mmで厚さ100 μ mの、長尺なPETフィルム（東洋紡社製 コスモシャインA4300）を用いた。

この支持体24のガラス転移温度をDSC（示差走査熱量測定）によって測定したところ、69℃であった。

[0071] MEK（メチルエチルケトン）に、TMPTA（ダイセル・サイテック社製）、変性ビスフェノールAジアクリレート（ダイセル・サイテック社製 EBECRYL150）、界面活性剤（ビックケミージャパン社製 BYK378）、および、光重合開始剤（チバケミカルズ社製 Irg184）を添加して、有機層26を形成する塗料を調製した。

界面活性剤の添加量は、有機溶剤を除いた濃度（固形分濃度）で1質量%、光重合開始剤の添加量は、有機溶剤を除いた濃度で2質量%とした（すなわち固形分における有機化合物は97質量%）。また、変性ビスフェノール

Aジアクリレートの添加量は、TMPTAの10%とし、塗料の固形分濃度は、15質量%とした。

[0072] 支持体24の表面に、調製した塗料をダイコータで塗布し、温風乾燥した後、紫外線を照射して、膜厚が2 μ mの有機層26を成膜した。

支持体24と同様の方法で、有機層26のガラス転移温度を測定したところ、250℃であった。

[0073] この有機層26の上に、無機層28としての窒化珪素層を、CCP-CVDによって50nm成膜した。

原料ガスは、シランガス(SiH_4)、アンモニアガス(NH_3)、窒素ガス(N_2)および水素ガス(H_2)を用いた。供給量は、シランガスが100sccm、アンモニアガスが200sccm、窒素ガスが500sccm、水素ガスが500sccmとした。また、成膜圧力は50Paとした。

プラズマ励起電力は、周波数13.5MHzで3000Wとした。また、無機層28の成膜中は、支持体24の裏面側から、500Wのバイアス電力を供給し、支持体24を-20℃に温度調節した。

[0074] この無機層28の上に、先と同様にして、膜厚が2 μ mの有機層26を成膜して、支持体24の上に、下地の有機層26、無機層28、および、最上層の有機層26を有するガスバリアフィルム12を作製した。

[0075] 作製したガスバリアフィルム12の水蒸気透過率[g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)]を、カルシウム腐食法

(特開2005-283561号公報に記載される方法)によって、測定した。その結果、水蒸気透過率は、 8×10^{-5} [g/($\text{m}^2 \cdot \text{day}$)]であった。

[0076] ガスバリアフィルム12の表面(表面の有機層26)に、酢酸エチルに溶解した接着剤(三井化学社製 タケラックおよびタケネート)をバーコータによって塗布し、80℃で乾燥して、厚さ4 μ mの第1接着剤層14を形成した。

第1接着剤層14の上に、中間層16として、厚さ12 μ mのPETフィルム(東レ社製 ルミラー)を積層し、ニップロールで加圧/加熱しながら

搬送して、接着した。

支持体 24 と同様の方法で、中間層 16 のガラス転移温度を測定したところ、 69°C であった。

[0077] 中間層 16 の表面に、第 1 接着剤層 14 と同様にして接着剤を塗布し、厚さ $4\text{ }\mu\text{m}$ の第 2 接着剤層 18 を形成した。

その上に、熱溶着層 20 として厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の PE フィルム（東セロ社製 FC-S40）を積層し、ニップロールで加圧／加熱しながら搬送して、接着して、図 1 に示すような包装材料 10 を作製した。

支持体 24 と同様の方法で、熱溶着層 20 のガラス転移温度を測定したところ、 -25°C であった。

[0078] 作製した包装材料 10 を、 $100\times 100\text{ mm}$ に切断して、同サイズの厚さ $40\text{ }\mu\text{m}$ の PE フィルムに積層した。次いで、包装材料 10 の全周端部 10 mm を、支持体 24 側から加熱、押圧して、PE フィルムに包装材料 10 を熱溶着した。

熱溶着した包装材料 10 と PE フィルムとの積層体の水蒸気透過率を、先と同様に測定したところ、 $1.0\times 10^{-4}[\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})]$ であった。

[0079] [実施例 2]

塗料の固形分濃度（15 質量％）を変更することなく、有機層 26 を形成するための塗料において、変性ビスフェノール A ジアクリレートの添加量を T M P T A の 20％とした以外は、実施例 1 と同様にガスバリアフィルム 12 を作製し、さらに、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に有機層 26 のガラス転移温度を測定したところ、 140°C であった。また、実施例 1 と同様に、作製したガスバリアフィルム 12 の水蒸気透過率を測定したところ、 $1.8\times 10^{-4}[\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})]$ であった。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $1.9\times 10^{-4}[\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})]$ であった。

[0080] [実施例 3]

熱溶着層 20 を厚さ $100\ \mu\text{m}$ の PE フィルム（東セロ社製 FC-S 100）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に熱溶着層 20 のガラス転移温度を測定したところ、 -25°C であった。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $1.7 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0081] [実施例 4]

中間層 16 を厚さ $100\ \mu\text{m}$ の PET フィルム（東洋紡社製 コスモシャイン A4300）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に中間層 16 のガラス転移温度を測定したところ、 69°C であった。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $4.9 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0082] [実施例 5]

熱溶着層 20 を厚さ $25\ \mu\text{m}$ の PE フィルム（東セロ社製 FC-S 25）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に熱溶着層 20 のガラス転移温度を測定したところ、 -25°C であった。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $9.8 \times 10^{-5} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0083] [比較例 1]

中間層 16 を厚さ $12\ \mu\text{m}$ の PE フィルム（出光ユニテック社製 出光ニュー IP ストレッチ）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に中間層 16 のガラス転移温度を測定したところ、 -25°C であった。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $1.5 \times 10^{-3}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0084] [比較例 2]

中間層 16 を厚さ $12 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（東レ・デュポン社製 カプトン 50H）に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に中間層 16 のガラス転移温度を測定したところ、測定限界（約 260°C ）を超えていた。すなわち、このポリイミドフィルムのガラス転移温度は、 250°C よりも遥かに高いと考えられる。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $1.2 \times 10^{-3}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0085] [比較例 3]

TMPTA に変えて、脂肪酸変性エポキシアクリレート（ダイセル・サイテック社製 EBECRYL 3702）を用いて有機層 26 を形成するための塗料を調製して、実施例 1 と同様にガスバリアフィルム 12 を作製し、さらに、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に有機層 26 のガラス転移温度を測定したところ、 56°C であった。また、実施例 1 と同様に、作製したガスバリアフィルム 12 の水蒸気透過率を測定したところ $5 \times 10^{-3}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $6.5 \times 10^{-3}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0086] [比較例 4]

ガスバリアフィルムを、下地の有機層 26 と無機層 28 との 2 層構成（最

上層の有機層 26 無し) にした以外は、実施例 1 と同様にガスバリアフィルムを作製し、さらに、包装材料 10 を作製した。

実施例 1 と同様に、作製したガスバリアフィルムの水蒸気透過率を測定したところ $1.8 \times 10^{-3} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $8.5 \times 10^{-3} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0087] [比較例 5]

ガスバリアフィルムを、下地の有機層 26 と無機層 28 との 2 層構成 (最上層の有機層 26 無し) にした以外は、実施例 1 と同様にガスバリアフィルムを作製した (すなわち、ガスバリアフィルムは比較例 4 と同じ)。

このガスバリアフィルムを用い、中間層 16 を有さない以外は、実施例 1 と同様にして包装材料を作製した。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $9.0 \times 10^{-2} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0088] [比較例 6]

中間層 16 を有さない以外は、実施例 1 と同様にして包装材料を作製した。

作製した包装材料 10 を、実施例 1 と同様に PE フィルムに熱溶着して、積層体の水蒸気透過率を測定したところ、 $7.0 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ であった。

[0089] 以上の結果を、下記の表にまとめて示す。

なお、下記の表では、水蒸気透過率 (バリア性) が、

$1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のものを『優秀』;

$1 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 以上、 $2 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のものを『良好』;

$2 \times 10^{-4} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 以上、 $1 \times 10^{-3} [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満のものを『可』

;

$1 \times 10^{-3}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 以上のものを『不可』； と、評価した。

[0090] [表1]

	ガスバリアフィルム		中間層		熱溶着層		評価
	層構成	有機層Tg [°C]	厚さ [μm]	Tg [°C]	厚さ [μm]	Tg [°C]	
実施例1	有/無/有	250	12	69	40	-25	良好
実施例2	有/無/有	140	12	69	40	-25	良好
実施例3	有/無/有	250	12	69	100	-25	良好
実施例4	有/無/有	250	100	69	40	-25	可
実施例5	有/無/有	250	12	69	25	-25	優秀
比較例1	有/無/有	250	12	-25	40	-25	不可
比較例2	有/無/有	250	12	260以上	40	-25	不可
比較例3	有/無/有	56	12	69	40	-25	不可
比較例4	有/無	250	12	69	40	-25	不可
比較例5	有/無	250	—	—	40	-25	不可
比較例6	有/無/有	250	—	—	40	-25	可
ガスバリアフィルムの支持体は、全て、Tgは69°C、厚さは100μm							
ガスバリアフィルムの有機層の厚さは全て2μm							
ガスバリアフィルムの無機層の厚さは全て50nm							

[0091] 上記表にも示されるように、各層のガラス転移温度が『熱溶着層 20 < 支持体 24 および中間層 16 < 有機層 26』を満たす本発明の包装材料 10 は、PEフィルムと熱溶着した後も、 $2.0 \times 10^{-4}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満という、高いガスバリア性を発揮している。

中でも、熱溶着層 20 の厚さが、他に比して薄い実施例 5 は、 $1 \times 10^{-4}[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})]$ 未満という、非常に高いガスバリア性能を有している。

なお、実施例 2 は、有機層 26 のガラス転移温度が低いため、実施例 3 は、熱溶着層 20 が厚いため、実施例 4 は、中間層 16 が厚いため、実施例 1 に比して、若干、ガスバリア性能が低下したと考えられる。

これに対して、比較例 1 は、中間層 16 のガラス転移温度が熱溶着層 20 と同じため、比較例 2 は、中間層 16 のガラス転移温度が有機層 26 よりも高く、かつ、支持体 24 よりも大幅に高いため、比較例 3 は、中間層 16 のガラス転移温度が有機層 26 よりも高く、かつ、有機層 26 のガラス転移温度が低いため、いずれも、支持体 24 や熱溶着層 20 等の変形が無機層 28 に伝わって、無機層 28 が損傷してしまい、本発明の包装材料に比して、ガ

スバリア性が低い。さらに、中間層 16 を有さない比較例 6 も、同様の理由で本発明の包装材料に比して、ガスバリア性が低い。

実施例 1、3、4 および 5、ならびに、比較例 1、2 および 6 は、何れも、全く同じガスバリアフィルム 12 を用いている。すなわち、比較例では、PE フィルムとの熱溶着の際に無機層 28 が損傷して、ガスバリア性が低下していると考えられる。これに対して、本発明の包装材料 10 によれば、包装材料との熱溶着の際における無機層 28 の損傷を防止できる。

また、ガスバリアフィルムが有機層／無機層の 2 層構成である比較例 4 および 5 は、ハンドリング等の際における無機層の損傷に起因して、ガスバリアフィルム自体のガスバリア性能が低いため、十分なガスバリア性能が得られない。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

産業上の利用可能性

[0092] 医療用の輸液バッグや食品用のチューブや包装袋等に、好適に利用可能である。

符号の説明

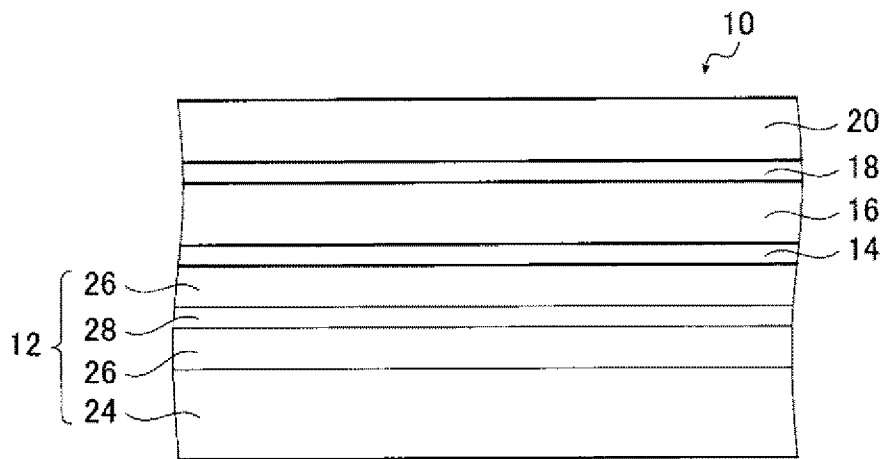
- [0093] 10 包装材料
 12 ガスバリアフィルム
 14 第 1 接着剤層
 16 中間層
 18 第 2 接着剤層
 20 熱溶着層
 24 支持体
 26 有機層
 28 無機層

請求の範囲

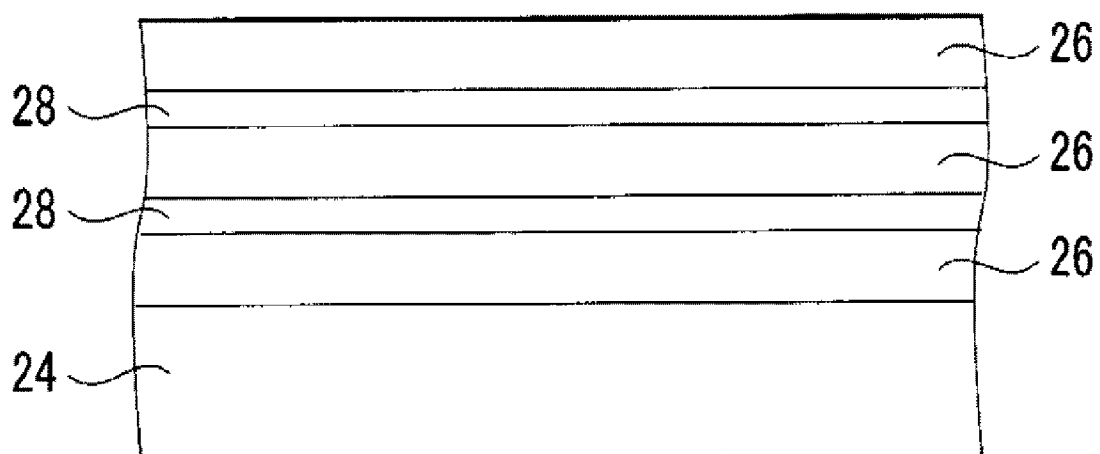
- [請求項1] 包装材に熱溶着される包装材料であって、
ガスバリアフィルムと、第1接着剤層によって前記ガスバリアフィルムに接着される中間層と、第2接着剤層によって前記中間層に接着される熱溶着層とを有し、
前記ガスバリアフィルムは、支持体の上に、ガスバリア性を有する無機層と、この無機層の下地層となる有機層との組み合わせを1以上形成し、かつ、最上層が有機層である積層構造を有し、
さらに、前記有機層のガラス転移温度が、前記中間層およびガスバリアフィルムの支持体よりも高く、前記中間層およびガスバリアフィルムの支持体のガラス転移温度が、前記熱溶着層よりも高いことを特徴とする包装材料。
- [請求項2] 前記第1接着剤層から熱溶着層までの厚さが、 $100\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の包装材料。
- [請求項3] 前記中間層と、前記ガスバリアフィルムの支持体とが、同じ材料で形成される請求項1または2に記載の包装材料。
- [請求項4] 全ての前記有機層が同じ材料で形成される請求項1～3のいずれかに記載の包装材料。
- [請求項5] 前記熱溶着層の厚さが $60\mu\text{m}$ 以下である請求項1～4のいずれかに記載の包装材料。
- [請求項6] 前記中間層の厚さが $20\mu\text{m}$ 以下である請求項1～5のいずれかに記載の包装材料。
- [請求項7] 前記有機層が、アクリル樹脂およびメタクリル樹脂の少なくとも一方からなる層である請求項1～6のいずれかに記載の包装材料。
- [請求項8] 前記無機層が、窒化珪素からなる層である請求項1～7のいずれかに記載の包装材料。
- [請求項9] 前記熱溶着層が、ポリエチレンもしくはポリプロピレンからなる層である請求項1～8のいずれかに記載の包装材料。

[請求項10] 前記中間層が、ポリエチレンテレフタレートからなる層である請求項1～9のいずれかに記載の包装材料。

[図1]

FIG. 1

[図2]

FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B65D65/40(2006.01)i, A61J1/10(2006.01)i, B32B27/00(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)

B65D65/40, A61J1/10, B32B27/00

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.
A	JP 2012-75716 A (Fujifilm Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), entire text; all drawings & WO 2012/043823 A1 & CN 103118649 A	1-10
A	JP 2011-102042 A (Fujifilm Corp.), 26 May 2011 (26.05.2011), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2012-25099 A (Fujifilm Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text (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
25 September, 2013 (25.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068026

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-172993 A (Fujifilm Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text & US 2009/0176116 A1	1-10
A	JP 2002-307536 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 23 October 2002 (23.10.2002), paragraphs [0010] to [0013] (Family: none)	3, 10
P, Y	JP 2012-218377 A (Fujifilm Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B65D65/40(2006.01)i, A61J1/10(2006.01)i, B32B27/00(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（I P C））

Int.Cl. B65D65/40, A61J1/10, B32B27/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2012-75716 A（富士フイルム株式会社）2012.04.19, 全文、全図 & WO 2012/043823 A1 & CN 103118649 A	1 - 1 0
A	JP 2011-102042 A（富士フイルム株式会社）2011.05.26, 全文（ファミリーなし）	1 - 1 0
A	JP 2012-25099 A（富士フイルム株式会社）2012.02.09, 全文（ファミリーなし）	1 - 1 0

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

2 5 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

戸田 耕太郎

3 N

9 3 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 6 1

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
A	JP 2009-172993 A (富士フイルム株式会社) 2009.08.06, 全文 & US 2009/0176116 A1	1 - 1 0
A	JP 2002-307536 A (東洋製罐株式会社) 2002.10.23, 【0 0 1 0】 - 【0 0 1 3】 (ファミリーなし)	3, 1 0
P, Y	JP 2012-218377 A (富士フイルム株式会社) 2012.11.12, 全文、全 図 (ファミリーなし)	1 - 1 0